

ORSAY
n° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le TITRE de DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Philippe ROUX

SUJET : PHOTOIONISATION ET PHOTOFRAGMENTATION D'AGREGATS D'ALCALINS

soutenu le 29 Janvier 1988

devant la Commission d'examen

MM. J. FRIEDEL
J. BAUCHE
Mme C. BRECHIGNAC
MM. Ph. CAUZAC
A. MASSON

Président

A B S T R A C T

This dissertation presents an experimental study of the evolution of the electronic structure of alkali clusters with their sizes by photoionization and photofragmentation spectroscopy. The neutral clusters are produced by adiabatic expansion of an alkali vapor. The growth is done by successive monomer additions. The clusters, from three to one hundred atoms, are photoionized by using a pulsed laser, then mass selected by using a time-of-flight mass spectrometer.

The threshold behavior of potassium clusters (K_n , $n \leq 17$) and clusters in which a sodium atom replaces a potassium atom (NaK_{n-1} , $n \leq 11$) gives the photoionization efficiency curves, and the appearance energies of the corresponding ionized clusters.

The results suggest a partial delocalization of the "s" valence electrons even for the small sizes.

The study of the fragmentation is done on mass-selected ionized clusters. The energy excess which causes fragmentation of the cluster is deposited by photons during or after the ionization and corresponds to an excitation of the "s" electrons.

The results of this study have put into evidence the most probable dissociation channels which are the loss of a neutral monomer or dimer. This is in good agreement with the adiabatic dissociation channels obtained by using quantum chemistry calculations. They also show that some properties of these clusters depend on the parity of the number of "s" electrons.

Key words

- Alkali clusters
- Supersonic beam
- Time-of-flight mass-spectroscopy
- Laser photoionization
- Unimolecular dissociation
- Photofragmentation
- Electronic structure

T A B L E D E S M A T I E R E S

Chapitre I : <u>INTRODUCTION</u>	I.1
Chapitre II : <u>FORMATION ET ANALYSE PAR SPECTROMETRIE</u> <u>DE MASSE DES AGREGATS D'ALCALINS</u>	II.1
II.1. Introduction	II.1
II.2. Sources d'agrégats	II.1
a) Nucléation par détente adiabatique	II.1
b) Source à thermalisation gazeuse	II.2
c) Source à émission ionique secondaire	II.2
d) Source par évaporation de champ	II.3
II.3. Source d'agrégats d'alcalins	II.3
II.3.1. Vaporisation métallique	II.3
II.3.2. Détente adiabatique	II.4
II.3.3. Mode de croissance des agrégats	II.4
II.3.4. Déviation locales dans les distributions de masse	II.7
II.4. Photoionisation des agrégats	II.7
II.5. Spectrométrie de masse par temps-de-vol	II.8
II.5.1. Principe du temps-de-vol	II.8
II.5.2. Limite de résolution du temps-de-vol	II.9
II.5.2.1. Position du problème	II.9
II.5.2.2. Le temps-de-vol de W. C. Wiley et I. H. Mac Laren	II.9
II.5.2.3. Limite de résolution du temps de vol	II.12
a) Effet de la distribution spatiale	II.13
b) Effet de la durée de l'impulsion laser	II.13
c) Effet de la distribution isotopique des agrégats	II.14
d) Effet de la distribution des vitesses initiales des agrégats	II.14

II.5.3. Analyse des énergies	II.15
II.5.4. Temps-de-vol en tandem : spectrométrie de masse des fragments	II.16
a) Dissociation unimoléculaire	II.16
b) Photofragmentation	II.17
Références	II.18

Chapitre III : PHOTOIONISATION AU VOISINAGE DU SEUIL DES

<u>AGREGATS K_n ET NaK_{n-1}</u>	III.1
III.1. Conditions expérimentales	III.1
III.1.1. Différentes situations pour la photoionisation à un photon	III.1
III.1.2. Processus multiphotonique au cours de l'ionisation	III.3
III.2. Résultats	III.3
III.2.1. Courbes de photoionisation	III.3
III.2.2. Analyses des formes des courbes de photoionisation	III.4
a) Influence des facteurs de Franck et Condon	III.4
b) Influence de la distribution des énergies internes	III.5
c) Conclusion	III.5
d) Analyse des formes des courbes de photoionisation de NaK_8 et K_9 . Influence des processus de fragmentation	III.6
III.2.3. Energies d'apparition des ions	III.6
III.3. Comparaison avec les modèles théoriques	III.8
III.3.1. Sphère métallique	III.8
III.3.2. Jellium	III.10
III.3.3. Méthodes de chimie quantique	III.12
III.3.3.1. Méthode semi-empirique de Hückel	III.12

III.3.3.2. Calculs ab-initio : interaction de configuration	III.16
III.3.3.3. Comparaisons des résultats expérimentaux et théoriques	III.18
III.4. Conclusion	III.20
Références	III.21
Chapitre IV : <u>STABILITE DES AGREGATS IONISES</u>	IV.1
IV.1. Dissociation unimoléculaire des agrégats photoionisés	IV.1
IV.1.1. Conditions expérimentales	IV.1
IV.1.2. Résultats expérimentaux : canaux de dissociation	IV.3
IV.1.3. Interprétation : agrégats homogènes K_n^+ et Na_n^+	IV.5
IV.1.3.1. Energétique de la dissociation	IV.5
IV.1.3.2. Dynamique de la dissociation	IV.9
IV.1.4. Dissociation unimoléculaire des agrégats hétérogènes NaK_{n-1}^+ et KN_{n-1}^+	IV.10
IV.1.5. Nucléation des agrégats hétérogènes Na_pK_{n-p} neutres	IV.12
IV.1.6. Conclusion	IV.13
IV.2. Photofragmentation des agrégats ionisés	IV.13
IV.2.1. Photofragmentation des agrégats homogènes K_n^+	IV.15
IV.2.1.1. Section efficace de photoabsorption en fonction de la taille de l'agrégat	IV.15
IV.2.1.2. Spectrométrie de masse des photofragments	IV.16
a) Photofragmentation à faible puissance laser	IV.16
b) Spectres de photofragmentation en fonction de la puissance laser	IV.17

IV.2.2. Discussion	IV.18
IV.2.3. Photoionisation des agrégats hétérogènes NaK_{n-1}^+	IV.21
IV.3. Conclusion	IV.22
Références	IV.23
Chapitre V : <u>CONCLUSION</u>	V.1

En premier lieu, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Jacques BAUCHE, dont les beaux cours de maîtrise de physique m'ont orienté vers la recherche scientifique et le Laboratoire Aimé Cotton.

Je remercie ensuite Sylvain LIBERMAN de m'avoir accueilli dans ce laboratoire dont il avait su si chaleureusement exposer les multiples activités.

Vient maintenant l'expression de ma sincère gratitude à Catherine BRECHIGNAC et Philippe CAHUZAC. Ils m'ont tout appris, avec patience et enthousiasme, et m'ont, en toute simplicité, fait aimer cette activité.

Je suis expérimentateur et c'est en cette qualité que je tiens à souligner l'irréversible et positive modification dans ma façon de penser que m'a apporté l'étroite collaboration avec les deux théoriciens, Dona PAVOLINI et Fernand SPIEGELMANN.

Je suis touché de l'honneur que me fait Monsieur le Professeur Jacques FRIEDEL et de l'amitié que nous fait Albert MASSON de participer au jury de cette thèse.

Je veux ici faire mention de la gentillesse avec laquelle Michèle HOFFMANN a assuré la maintenance de l'expérience et l'illustration du manuscrit.

Bernard DEMARETS a souvent souri à nos envies de modification du montage expérimental qu'il a ensuite repensées puis habilement dessinées. Robert BARONNET et André MANNEVY ont selon nos caprices distillé du potassium, du sodium et réalisé des mélanges de ces deux alcalins. Je les remercie vivement tous les trois.

A Adeline SILVESTRINI qui a su passer outre la ressemblance entre mes "a" et mes "d", je ne ferai pas frapper les noms de tous les membres de l'Atelier Mécanique. Qu'ils sachent cependant que je les remercie tous pour l'indéfectible bonne humeur qu'ils ont manifestée lorsque je m'approchais, les bras chargés de pièces à modifier.

Je remercie enfin Roger LEROUX et Alain RICHARD pour les réalisations des nombreuses parties électroniques et informatiques du montage et Jean-Louis TUTOU pour les nombreuses soudures.

Chercheurs, ingénieurs, techniciens et administratives du laboratoire ont tous contribué à ce que je garde durant ces deux grandes années le sourire; Setra aussi.

Merci à tous.

I - INTRODUCTION

Les agrégats sont des édifices généralement définis comme des ensembles d'atomes ou de molécules. Ils constituent le maillon essentiel entre la physique de l'atome (ou de la molécule) isolé et celle de la matière condensée.

Avec le développement des jets supersoniques, le passage de la phase gazeuse à la phase condensée est obtenu par construction de la matière atome par atome. Chaque étape successive s'accompagne de la restructuration de l'édifice. Les propriétés des agrégats n'évoluent donc pas de manière uniforme de l'atome au solide : les agrégats ont des propriétés particulières de la matière divisée. Ces propriétés remarquables et toutes les applications qu'elles suggèrent sont les raisons du rapide développement du domaine. Les applications technologiques liées aux processus catalytiques motivent en partie les recherches sur les agrégats métalliques.

Au plan de la physique fondamentale, la construction de la liaison métallique lorsque la taille de l'agrégat augmente permet de sonder l'état de délocalisation des électrons dans un volume fini et de mettre en évidence des propriétés collectives de ces systèmes (plasmon par exemple). L'atome d'alcalin est le plus simple des atomes de métal. Il possède un électron de valence "s"; ses électrons de coeur ont une structure à couches complètes. A cette simplicité de la structure électronique de l'atome alcalin correspond le plus simple des métaux dont la bande de conduction est une bande "s" à moitié pleine.

L'essentiel du travail présenté ici porte sur les propriétés électroniques des agrégats d'alcalins. Les techniques spectroscopiques utilisées sont essentiellement les spectroscopies d'ionisation et d'excitation. Les résultats expérimentaux sont comparés aux récents calculs théoriques. En effet, la simplicité relative de la structure électronique des agrégats d'alcalins a généré de nombreux travaux théoriques basés sur des méthodes provenant de la physique du solide comme de la chimie quantique. La comparaison théorie-

expérience a permis de dégager les tendances des propriétés électroniques des agrégats d'alcalins. Elle a aussi pu servir de test pour comparer les méthodes théoriques entre elles.

Ce travail est divisé en trois chapitres.

Dans le chapitre II, après un bref aperçu des différentes sources d'agrégats existantes, nous décrivons la source à détente adiabatique que nous avons utilisé pour produire des agrégats d'alcalins. Nous discutons brièvement le mode de nucléation dans une telle source puis détaillons la technique de spectrométrie de masse par temps-de-vol.

Dans le chapitre III, nous discutons les conditions expérimentales de la spectroscopie de photoionisation des agrégats d'alcalins au seuil. Les résultats d'une telle étude donnent accès aux énergies d'apparition des agrégats ionisés ainsi qu'aux courbes de photoionisation au voisinage du seuil. Les énergies d'apparition sont ensuite comparées aux potentiels d'ionisation obtenues par différents modèles ou méthodes théoriques.

Dans le chapitre IV, nous étudions la stabilité des agrégats ionisés sélectionnés en masse. La dissociation qui suit leur excitation soit au cours de l'ionisation soit après celle-ci est interprétée de manière énergétique.

II - FORMATION ET ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE DES AGREGATS ALCALINS.

II-1. Introduction

Depuis quelques dizaines d'années la technique des jets atomiques et moléculaires est utilisée pour produire des atomes ou des molécules froids en vue de simplifier leur étude spectroscopique. L'augmentation de la différence de pression entre l'amont et l'aval de la tuyère permet de passer du régime sonique au régime supersonique. Ce passage qui s'accompagne d'une meilleure collimation ainsi que d'un accroissement de la densité des particules conduit souvent à la formation d'agrégats.

Cette technique a été tout d'abord utilisée comme source d'agrégats libres, essentiellement d'agrégats moléculaires ou de gaz rares [1-4]. Elle a été ensuite adaptée à la formation d'agrégats "métalliques" formés à partir de métaux à forte tension de vapeur (les alcalins par exemple [5-7]).

Actuellement se sont développées différentes sources qui permettent d'étendre la gamme des matériaux utilisables. Il est aujourd'hui possible d'obtenir des agrégats de quelques centaines d'atomes depuis les gaz rares jusqu'aux matériaux les plus réfractaires.

Dans ce chapitre, après avoir donné un bref aperçu des sources d'agrégats "métalliques" existantes, nous décrirons notre source d'agrégats d'alcalins. Nous montrerons que les distributions de masses obtenues s'interprètent dans le cadre d'une nucléation des agrégats par accréation d'atomes. Puis nous détaillerons le spectromètre de masse à temps de vol avec les caractéristiques de résolution spatiale longitudinale et de résolution en énergie. Nous donnerons enfin les expressions approchées des temps de vol nécessaires à l'interprétation des spectres de masses.

II-2. Sources d'agrégats

a) Nucléation par détente adiabatique

L'abaissement de la température d'une vapeur au cours d'une détente adiabatique peut conduire à la formation d'agrégats. Leur formation s'ac-

compagne d'un dégagement de chaleur correspondant à leur énergie de liaison.

Dans le cas de la détente adiabatique d'une vapeur métallique pure, l'énergie est emportée par la vapeur elle-même. Cela nécessite une forte pression en amont de la détente et limite ainsi la formation d'agrégats aux métaux de forte tension de vapeur [5,7].

Dans le cas d'un jetensemencé, la vapeur du matériau à nucléer est mélangée à un gaz inerte. Lors de la détente adiabatique de ce mélange, c'est le gaz inerte qui emporte la chaleur de formation. La pression de la vapeur peut être réduite par rapport au cas de la détente pure ce qui permet d'étendre la gamme des éléments utilisables. La vapeur atomique est fournie soit par chauffage thermique [6], soit par vaporisation laser [8-14]. Il est ainsi possible de former des agrégats de métaux tels que le fer [9,10], le niobium [10], des agrégats de semi-conducteurs tels que le silicium et le germanium [11], des agrégats d'arseniure de gallium [12], des agrégats de carbone [13,14]. Il est à remarquer que les sources à chauffage thermique sont des sources continues d'agrégats tandis que les sources à vaporisation laser qui nécessitent des lasers fonctionnant en impulsion sont des sources pulsées d'agrégats.

b) Source à thermalisation gazeuse

La vapeur atomique à nucléer ne subit pas de détente adiabatique : elle entre dans une atmosphère d'hélium refroidie à la température de l'azote liquide. La condensation tronquée par la faible densité des atomes à nucléer donne naissance à des particules de petites tailles (inférieures à 1000 atomes). La chaleur de formation des particules ainsi nucléées est emportée par l'hélium. Grâce à cette technique, il a été possible de former des agrégats d'antimoine, de bismuth et de plomb [15], ainsi que des agrégats de molécules ioniques telles que NaI [16] et CsI [17] constitués de plusieurs centaines d'atomes. Les sources que nous venons de décrire produisent des agrégats neutres. Il est à remarquer qu'il existe d'autres types de sources susceptibles de produire directement des agrégats électriquement chargés.

c) Source à émission ionique secondaire (S.I.M.S.)

Les agrégats ne sont plus formés à partir d'une vapeur mais à

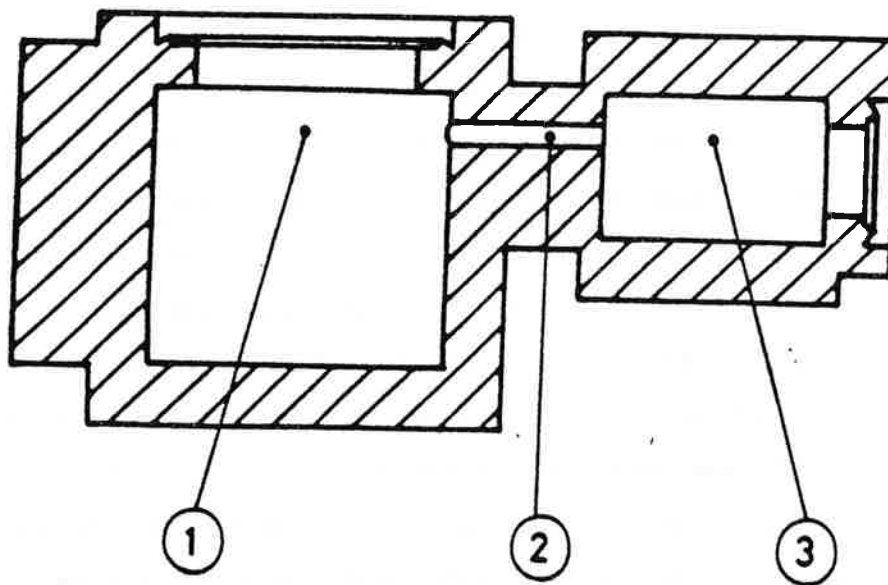


Figure II.1. : Four à double-enceinte (échelle 1).

- 1) : Enceinte dans laquelle le métal en fusion est en équilibre avec sa vapeur.
- 2) : Canal de communication des deux enceintes.
- 3) : Enceinte dans laquelle la vapeur sèche est surchauffée.

partir d'une cible solide soumise à un bombardement d'ions rapides. Des agrégats en sont alors éjectés. Ils sont généralement chargés et leur énergie interne est grande. Leur taille atteint quelques dizaines d'atomes. Cette source est souvent utilisée pour créer des agrégats d'éléments très réfractaires tels que le silicium, l'aluminium, le tungstène ou le cuivre [19]. Elle a comme inconvénient de produire des agrégats "chauds" [18], constitués seulement de quelques dizaines d'atomes.

d) Source par évaporation de champ (L.I.M.S.)

Ici encore les agrégats ne sont plus issus d'une vapeur. Un champ électrique extrêmement intense est appliqué à une pointe métallique liquide. Ce champ au sommet de la pointe est de l'ordre du volt par Angström et arrache des gouttelettes d'une vingtaine d'Angström de diamètre et d'une cinquantaine de charges positives qui explosent ensuite en des petits agrégats multichargés pouvant atteindre jusqu'à quatre charges et constitués de quelques dizaines d'atomes [20]. La source LIMS présente les mêmes inconvénients que la source SIMS avec cependant la possibilité d'être utilisée pour étudier les agrégats multiplement chargés.

II-3. Source d'agrégats alcalins

II-3.1. Vaporisation métallique

Pour nos expériences nous avons utilisé la détente adiabatique d'une vapeur atomique de potassium ou de sodium.

Le métal alcalin est placé dans l'une des deux enceintes d'un four à double-chambre. Chacune des deux enceintes peut être portée indépendamment jusqu'à une température de 1100°K et 1250°K respectivement (Fig. II.1).

Dans la première enceinte le métal en fusion est en équilibre avec sa vapeur. Cette enceinte est en communication avec la seconde chambre dans laquelle la vapeur sèche est surchauffée puis détendue dans le vide à travers une buse de 100 μ m de diamètre. Afin d'éviter que la buse ne se bouche, la seconde enceinte est maintenue à une température supérieure de 50°K à 100°K à celle de la première enceinte.

partir d'une cible solide soumise à un bombardement d'ions rapides. Des agrégats en sont alors éjectés. Ils sont généralement chargés et leur énergie interne est grande. Leur taille atteint quelques dizaines d'atomes. Cette source est souvent utilisée pour créer des agrégats d'éléments très réfractaires tels que le silicium, l'aluminium, le tungstène ou le cuivre [19]. Elle a comme inconvénient de produire des agrégats "chauds" [18], constitués seulement de quelques dizaines d'atomes.

d) Source par évaporation de champ (L.I.M.S.)

Ici encore les agrégats ne sont plus issus d'une vapeur. Un champ électrique extrêmement intense est appliqué à une pointe métallique liquide. Ce champ au sommet de la pointe est de l'ordre du volt par Angström et arrache des gouttelettes d'une vingtaine d'Angström de diamètre et d'une cinquantaine de charges positives qui explosent ensuite en des petits agrégats multichargés pouvant atteindre jusqu'à quatre charges et constitués de quelques dizaines d'atomes [20]. La source LIMS présente les mêmes inconvénients que la source SIMS avec cependant la possibilité d'être utilisée pour étudier les agrégats multiplement chargés.

II-3. Source d'agrégats alcalins

II-3.1. Vaporisation métallique

Pour nos expériences nous avons utilisé la détente adiabatique d'une vapeur atomique de potassium ou de sodium.

Le métal alcalin est placé dans l'une des deux enceintes d'un four à double-chambre. Chacune des deux enceintes peut être portée indépendamment jusqu'à une température de 1100°K et 1250°K respectivement (Fig. II.1).

Dans la première enceinte le métal en fusion est en équilibre avec sa vapeur. Cette enceinte est en communication avec la seconde chambre dans laquelle la vapeur sèche est surchauffée puis détendue dans le vide à travers une buse de 100 μ m de diamètre. Afin d'éviter que la buse ne se bouche, la seconde enceinte est maintenue à une température supérieure de 50°K à 100°K à celle de la première enceinte.

II-3.2. Détente adiabatique

La vapeur d'alcalins maintenue à quelques centaines de Torr se détend au travers de la buse dans un vide de 10^{-6} à 10^{-7} Torr.

La détente adiabatique s'accompagne d'un refroidissement très brutal de la vapeur [21] qui provoque la formation des agrégats.

Nous ne parlerons pas de la thermodynamique de la détente adiabatique. Celle-ci ne peut s'étudier simplement que pour un gaz parfait se détendant dans un vide idéal et sans formation d'agrégats.

Pour une biographie exhaustive de travaux théoriques sur la thermodynamique de la formation des agrégats dans les jets, nous renvoyons le lecteur aux travaux de O. F. Hagen et W. Obert [1], J. Gspann et K. Körting [2] et G. D. Stein [21].

Il est intéressant de remarquer que la forme de la buse a une très grande influence sur la distribution de taille des agrégats. De plus pour une géométrie de buse fixée, la taille moyenne des agrégats varie comme le produit $p_0 d^\alpha$ où p_0 est la pression de la vapeur en amont de la buse et d le diamètre de la buse. Cette dépendance a été mise en évidence expérimentalement avec des agrégats d'argon. La valeur de α déduite de ces expériences est $\alpha=0,8$ [1].

II-3.3. Mode de croissance des agrégats

Dans l'hypothèse d'un mode de croissance des agrégats par accré- tion d'atomes on introduira le langage de la théorie des probabilités. On appelle épreuve la collision d'un atome avec une des particules du jet : un atome ou un agrégat. Les deux seuls événements possibles que l'on définit alors sont : l'atome se lie à cette particule (collision liante : $X+X_n \rightarrow X_{n+1}$) que l'on appellera événement A, ou l'atome ne se lie pas (collision non liante : $X+X_n \rightarrow X+X_n$) que l'on appellera événement B.

Dans ce processus les collisions non-liantes ont une grande importance : elles évacuent l'énergie de formation des agrégats. Les événements A et B ont des probabilités respectives p et q de se réaliser au cours d'une même épreuve. La relation entre p et q est $p+q=1$ puisque une

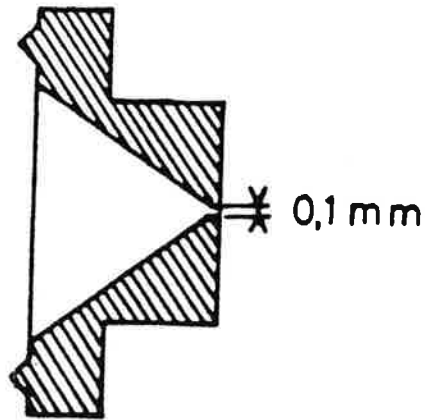


Figure II.2. : Buse sonique.

L'écoulement se fait de la gauche vers la droite.

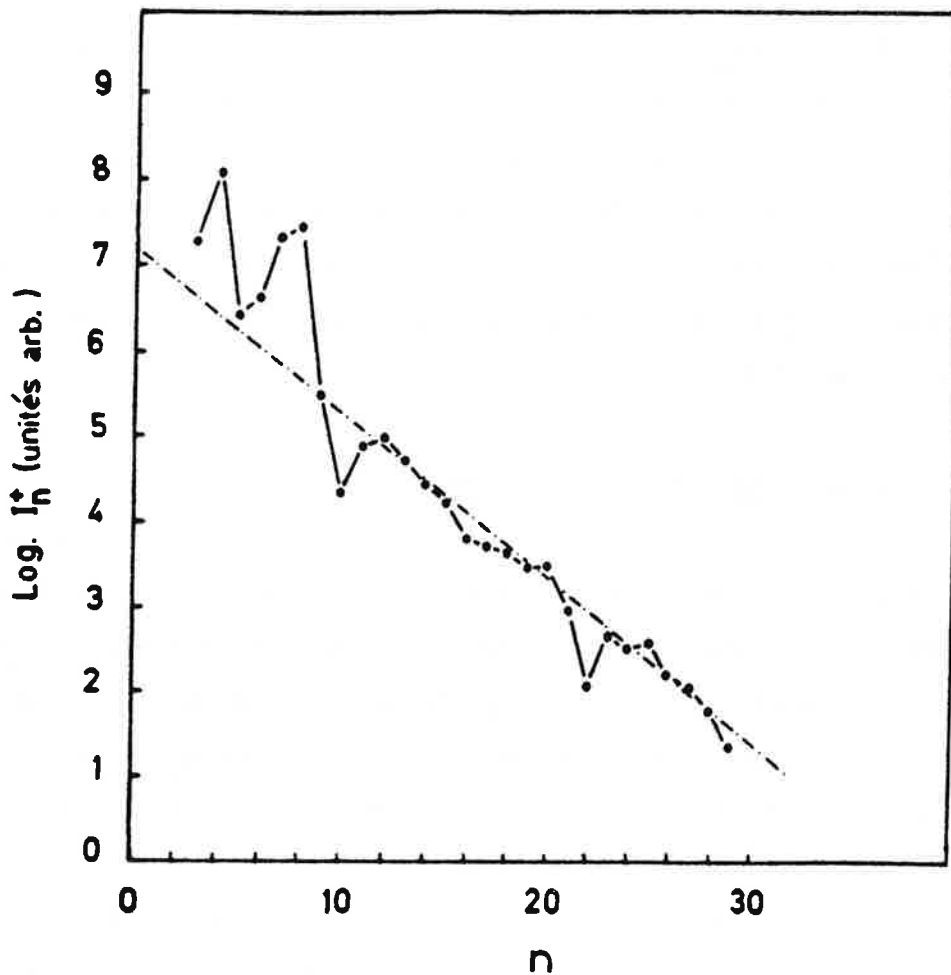


Figure II.3. : Intensités relatives des agrégats ionisés K_n^+ issus de la photo-ionisation à 3,68eV des agrégats neutres K_n produits par détente de la vapeur atomique à une pression de 500 Torr au travers de la buse sonique.

collision est soit liante soit non-liante.

Si l'on procède à N épreuves, la probabilité $P_N(n)$ de réaliser n événements A est

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{(N-n)} \quad (1)$$

Si dans la relation (1) p est petit devant q , c'est à dire $p \ll 1$ et si N n'est pas trop grand ($Np \leq 5$), la loi binomiale est une loi poissonnienne [22]. La limite asymptotique de la loi binomiale lorsque N croît est une loi gaussienne, le maximum étant atteint pour une valeur $n_{\max} = Np$ [23].

Dans le cas de la formation des agrégats par accréation d'atomes, la probabilité p d'une collision liante est faible devant la probabilité $(1-p)$ d'une collision non-liante. Un ordre de grandeur de 10^3 collisions pour nucléer un agrégat de 20 atomes est actuellement admis [24]. De plus la divergence du jet qui provoque la rapide chute de la densité atomique lors de la détente libre de la valeur atomique [21] incite à penser que le nombre de collisions N peut être assez petit pour que la distribution de taille des agrégats soit poissonnienne. Ce que nous avons généralement observé lors de la détente d'une vapeur d'alcalins au travers d'une buse sonique (Fig. II.2) est une distribution de taille dont la décroissance est moins prononcée que la décroissance d'une distribution poissonnienne (Fig. II.3). Cela correspond à une augmentation de Np avec la taille sans doute due à une section efficace de collisions qui, augmentant lorsque la taille de l'agrégat croît, contribue à augmenter N . Dans la suite de ce paragraphe nous parlerons de distribution quasi-poissonnienne.

L'accroissement du nombre de collisions lors de l'augmentation régulière de la pression de la vapeur conduit à de légères modifications dans la forme de la distribution de taille des agrégats produits. Le nombre d'agrégats de n atomes croît puis décroît ensuite lorsque la pression de la vapeur augmente (Fig. II.4). A partir de la variation des signaux correspondants aux différentes particules nous pouvons montrer que l'apparition des agrégats de plus de neuf atomes s'accompagne d'une décroissance des agrégats de plus petite taille (Fig. II.4). D'autre part, l'évolution du nombre de monomères avec

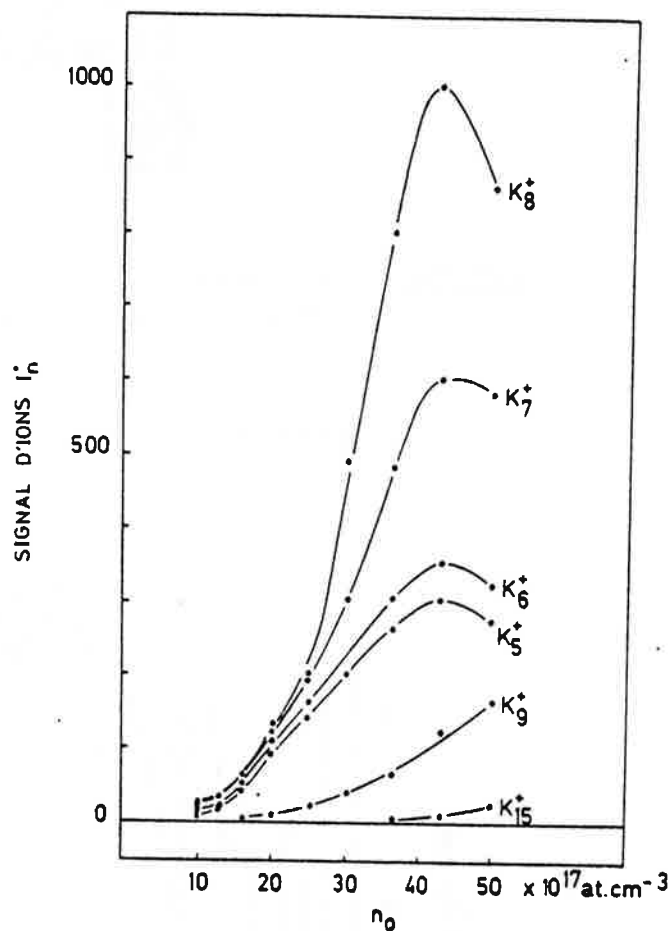
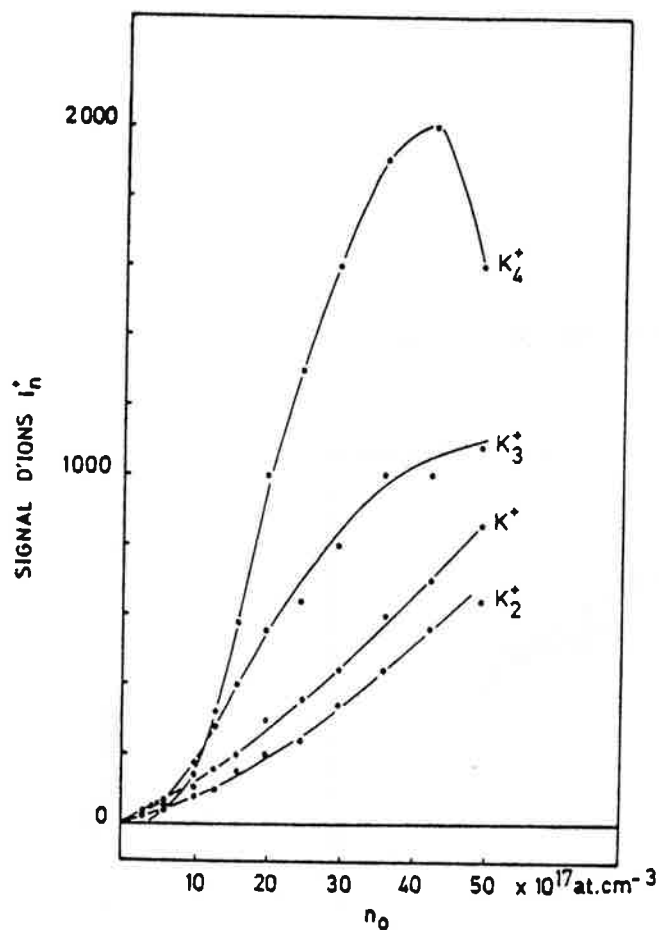


Figure II.4. : Intensités relatives des agrégats ionisés K_n^+ , issus de la photoionisation à 3,68eV des agrégats neutres K_n produits par détente de la vapeur atomique au travers de la buse sonique, en fonction de la densité atomique n_0 dans la première enceinte du four (pression de la vapeur saturante).

Les intensités des signaux K^+ et K_2^+ correspondent à une ionisation à deux photons de K et K_2 et ne sont pas à comparer avec les intensités des signaux K_n^+ , $n \geq 3$.

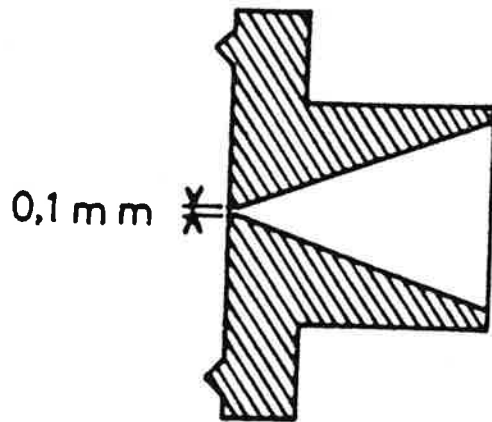


Figure II.5. : Buse conique.

L'écoulement se fait de la gauche vers la droite.

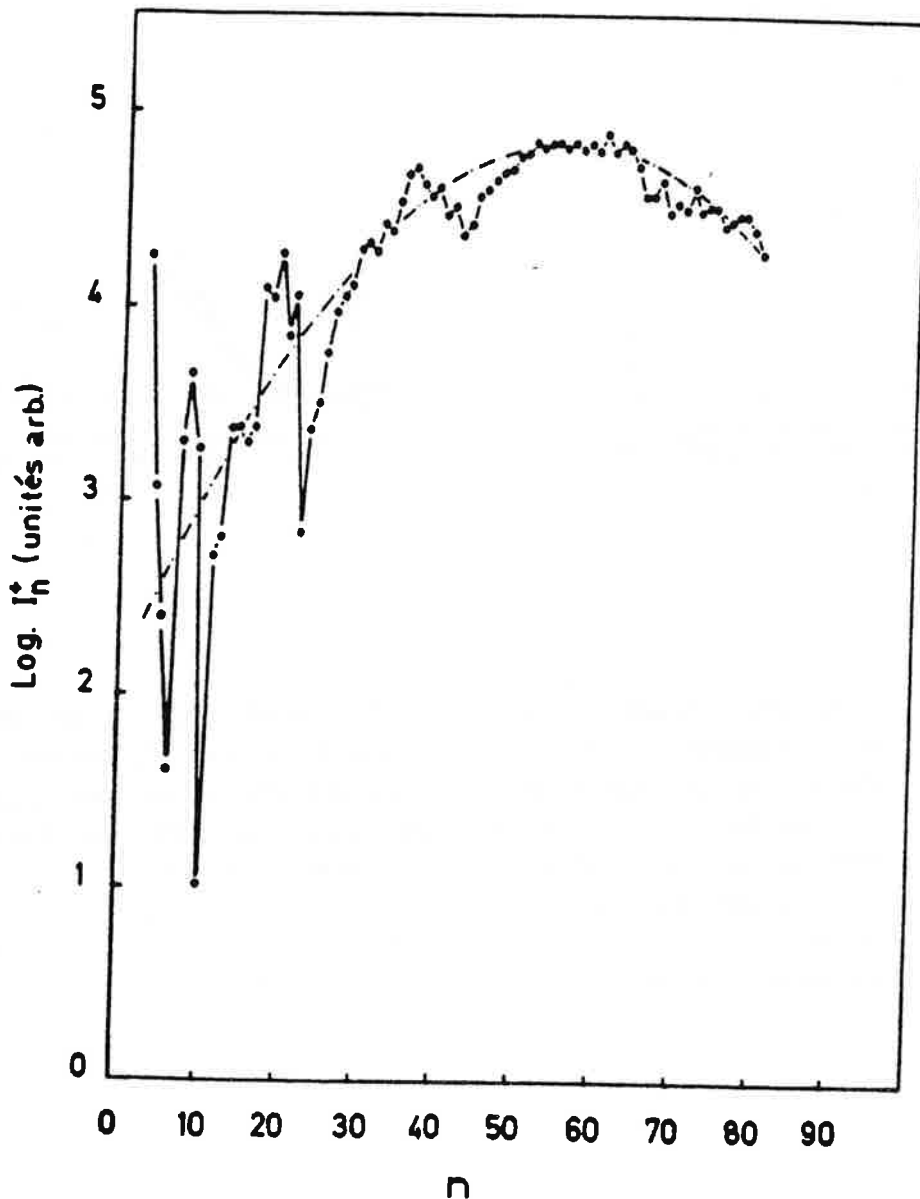


Figure II.6. : Intensités relatives des agrégats ionisés K_n^+ issus de la photoionisation à 3,68eV des agrégats K_n produits par détente de la vapeur atomique à une pression de 500 Torr au travers de la buse conique.

la densité n_0 d'atomes dans le four est proportionnelle à $n_0^{1,22}$. Cela correspond à l'évolution théorique d'un écoulement supersonique sans formation d'agrégats. On peut en conclure que le taux de nucléation des agrégats lors de la détente adiabatique au travers de la buse sonique est donc si faible qu'il ne perturbe pas notablement l'évolution du nombre de monomères dans le jet.

La valeur de la pression de vapeur maximale que nous avons atteinte est limitée par le fort débit à haute température. On ne peut donc pas envisager de suivre le passage de cette distribution quasi-poissonnienne à une distribution gaussienne par accroissement de la pression dans le four lors de la détente au travers d'une buse sonique. Cependant O. F. Hagen et W. Obert ont remarqué que la détente au travers d'une buse conique (fig. II.5) produit une distribution d'agrégats de même taille caractéristique que la détente au travers d'une buse sonique de diamètre identique, mais à une pression de la vapeur plusieurs fois inférieure (jusqu'à 10 fois pour une vapeur d'argon) [1]. On en conclut qu'à partir d'une même pression de stagnation le nombre de collisions dans la région de nucléation est plus important dans le cas d'une détente à travers une buse conique qu'à travers une buse sonique. Nous avons appliqué ce résultat aux agrégats d'alcalins et étudié la détente au travers d'une buse conique ayant un angle d'ouverture de 20° dans les mêmes conditions de pression que pour la buse sonique. L'accroissement du nombre de collisions dans la région de nucléation lors du passage de la buse sonique à la buse conique est tel que la distribution de taille des agrégats produits au cours de la détente de la vapeur atomique au travers de la buse conique est gaussienne (fig. II.6).

Des deux distributions, quasi-poissonnienne pour la buse sonique et gaussienne pour la buse conique, on extrait la valeur du produit Np où N est le nombre total de collisions nécessaire à la formation d'un agrégat constitué de n atomes et p est la probabilité d'une collision liante. Np est de l'ordre de 7 pour la distribution quasi poissonnienne et de 40 à 60 pour la distribution gaussienne.

Si on admet que le caractère liant d'une collision ne varie pas avec la taille des agrégats, p est constante. Dès lors l'accroissement de Np d'une buse à l'autre représente l'accroissement de N .

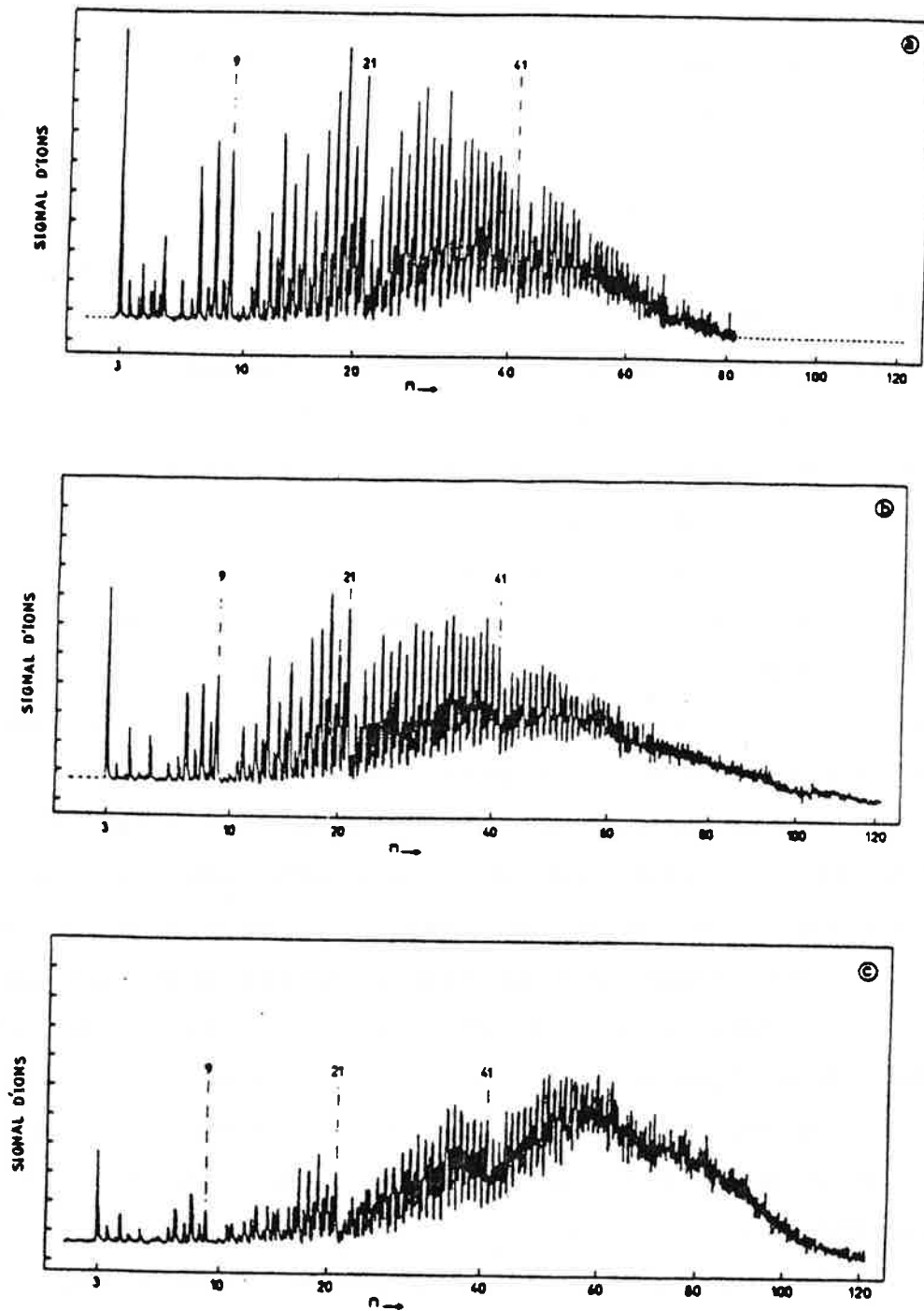


Figure II.7. : Spectres de masse des agrégats ionisés K_n^+ issus de la photoionisation à 3,68eV des agrégats neutres K_n produits par détente de la vapeur atomique aux pressions de 300(a), 500(b) et 700(c) Torr au travers de la buse conique.

Les pics intermédiaires correspondent aux agrégats NaK_{n-1}^+ une petite quantité de sodium étant présente dans le potassium distillé.

Ainsi, dans la zone de nucléation, le nombre de collisions dans la détente au travers de la buse conique est d'un ordre de grandeur plus grand que dans la détente au travers de la buse sonique.

L'accroissement de la pression de la vapeur en amont de la buse conique provoque une augmentation de la taille moyenne des agrégats (fig. II.7) en accord avec le comportement de la valeur moyenne d'une distribution gaussienne qui augmente lorsque le nombre d'épreuves augmente. On obtient ainsi des distributions de taille que l'on peut centrer autour d'une taille moyenne variable de 40 à 60, et d'une largeur de quelques dizaines d'atomes. On peut remarquer que le nombre de monomères restant n'est pas négligeable. Ces monomères contribuent vraisemblablement aux collisions non-liantes qui emportent l'énergie de formation des agrégats [25].

Afin d'étudier les agrégats de trois à plusieurs dizaines d'atomes, nous avons été amené à utiliser les deux types de buses décrits.

II-3.4. Déviations locales dans les distributions de masse

A la sortie de la buse les agrégats ont une vitesse de translation de l'ordre de la vitesse thermique des atomes dans le four [26]. Ils mettent ainsi quelque 100 μ s pour parcourir la distance qui les séparent de la zone d'ionisation, indispensable à toute spectrométrie de masse. Les agrégats qui ont en général une énergie interne importante se refroidissent en évaporant des atomes ou des dimères avant d'atteindre la zone d'ionisation.

Nous avons étudié en détail ce phénomène d'évaporation pour les agrégats ionisés (Chap.IV). Nous montrons que ces processus sont très étroitement liés aux stabilités des agrégats. Il en résulte des maxima locaux dans les spectres de masse qui correspondent aux agrégats neutres les plus stables (fig. II.8).

Nous discuterons aux chapitres III et IV les stabilités particulières des agrégats neutres à 4, 8 et 20 atomes (fig. II.8).

II-4 Photoionisation des agrégats

La photoionisation des agrégats est assurée par un laser fonctionnant en impulsions à la fréquence de 15Hz.

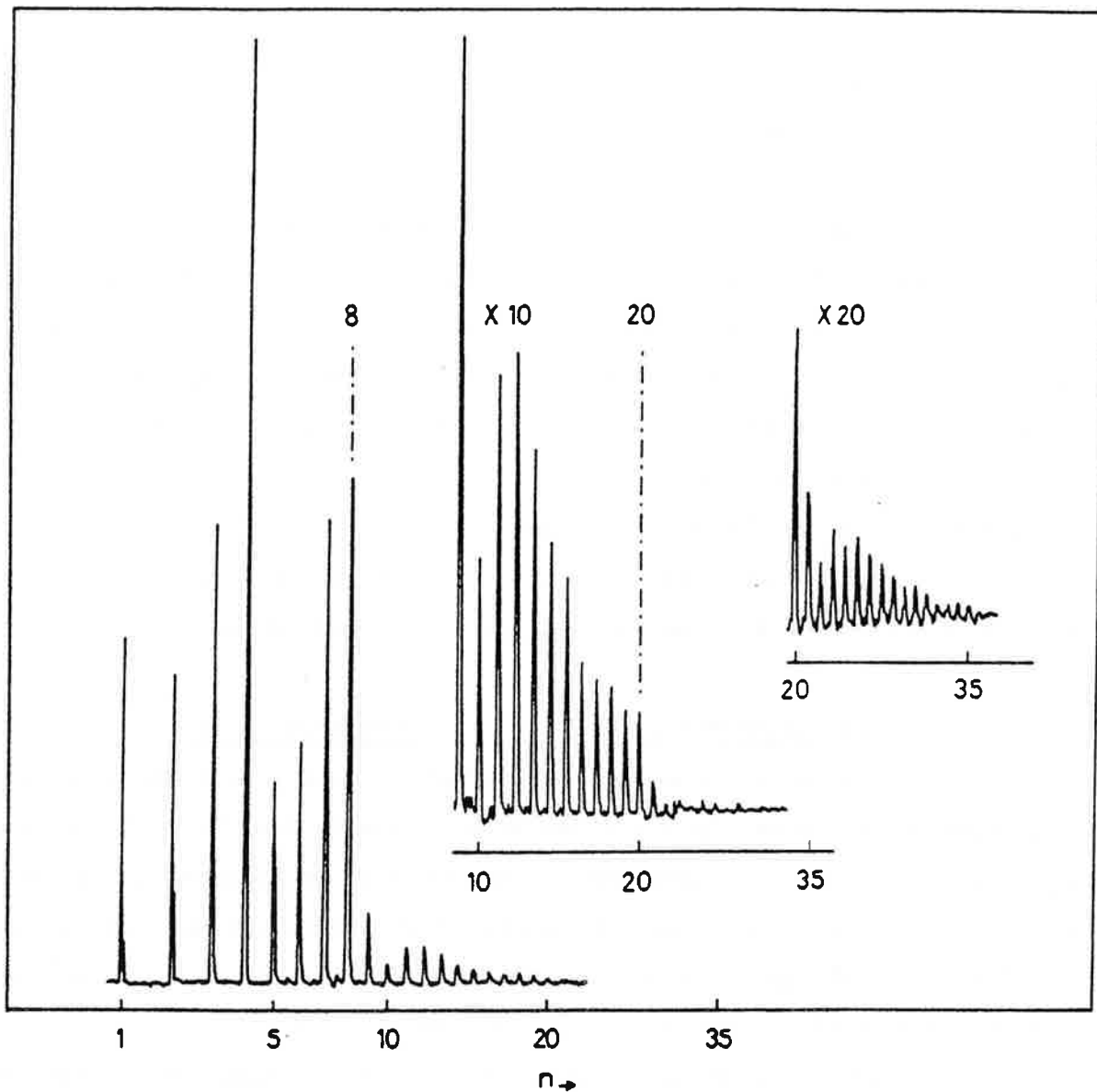


Figure II.8. : Spectre de masse des agrégats ionisés K_n^+ issus de la photoionisation à 3,68eV des agrégats neutres K_n produits par détente de la vapeur atomique à une pression de 500 Torr au travers de la buse sonique.

Afin d'étudier la photoionisation au voisinage du seuil, les agrégats sont photoionisés à l'aide d'un laser à longueur d'onde variable (340nm-420nm) obtenu par un mélange de fréquence provenant d'un laser à colorants du type décrit par Hänsch [27] fonctionnant de 500nm à 700nm et de la fréquence fondamentale d'un laser à Nd : Yag (1064nm). Le laser à colorant est pompé par les fréquences, doublée (532nm) ou triplée (355nm), du laser à Nd : Yag. Le faisceau lumineux a un profil gaussien (énergie par impulsion de l'ordre de 0,01 à 0,04mJ). Il est focalisé dans la zone d'ionisation sur un diamètre de 0,5mm.

Dans certains cas, les agrégats sont directement photoionisés à l'aide du laser à Nd : Yag (fréquence triplée : 355nm, 300mJ par impulsion lumineuse) ou d'un laser à azote (337nm, 1mJ par impulsion lumineuse).

Tous ces faisceaux peuvent être atténués par des densités calibrées, afin de réaliser des expériences en fonction de la puissance laser.

II-5. Spectrométrie de masse par temps-de-vol

Nous utilisons, parmi les différentes techniques de spectrométrie de masse de particules chargées, la technique du temps-de-vol. Elle est adaptée à une source d'ions pulsée et permet l'analyse en masse et en énergie des ions. Elle présente l'avantage multicanal : le spectre de masse dans son ensemble peut être enregistré à chaque impulsion laser. Bien que l'on puisse en principe détecter des masses très élevées, la limite de résolution en masse n'est pas infinie. Elle résulte de quatre facteurs dont l'un, la distribution des vitesses initiales, est prépondérant. La combinaison de deux temps-de-vol en ligne permet l'analyse en masse des fragments associés soit à la dissociation unimoléculaire des agrégats ionisés pendant leur vol libre dans le premier temps-de-vol soit à leur photofragmentation. Nous donnerons les relations permettant d'identifier sans ambiguïté les fragments.

II-5.1. Principe du temps-de-vol

Des particules de masses différentes mais de charges identiques initialement au repos et soumises à des champs électriques stationnaires acquièrent la même énergie cinétique et donc des vitesses inversement proportionnelles à la racine carrée de leurs masses.

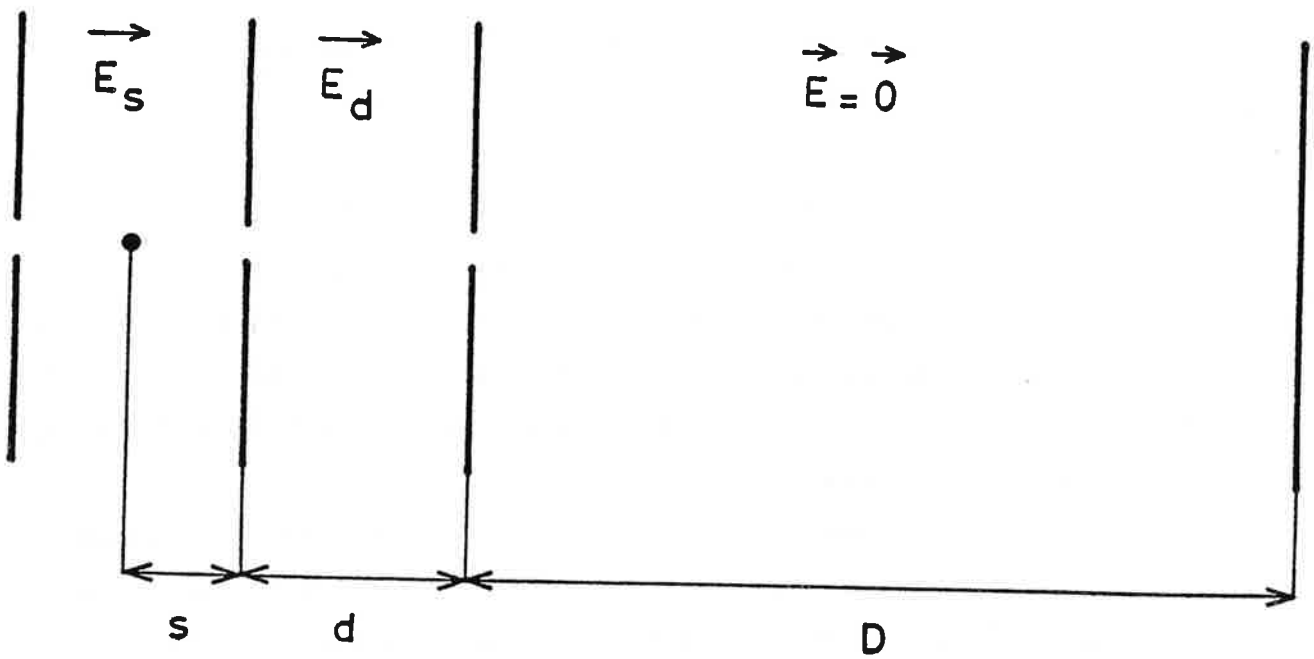


Figure II.9. : Schéma du temps-de-vol de W. C. Wiley et J.M. Mac Laren.
Le point représente la zone d'ionisation.

Les particules se propagent ensuite dans une zone sans champ. Elles conservent les vitesses acquises et leurs temps-de-vol dans cette zone sont alors différents.

Une collection des ions correspondant à ces particules en fonction de leurs temps-de-vol permet leur sélection en masse. Pour chaque impulsion laser, l'ensemble des ions observés comme une succession dans le temps de pics est une image de tous les ions produits dans la zone d'ionisation.

II-5.2. Limite de résolution du temps-de-vol

II-5.2.1. Position du problème

Les agrégats ionisés sont produits avec des vitesses initiales non-nulles dont la distribution est celle des vitesses des agrégats neutres. Ils occupent un volume non négligeable qui est l'intersection du faisceau laser avec le jet d'agrégats neutres. A ces deux causes de la limitation de la résolution en masse du temps-de-vol s'ajoutent les effets de la durée de l'impulsion du laser et de la composition isotopique de la vapeur atomique. W. C. Wiley et I. H. Mac Laren apportent une solution simple aux deux premières causes de la limitation de la résolution en remplaçant le temps-de-vol dans sa configuration la plus simple, une zone d'accélération suivie d'une zone de vol libre par un temps-de-vol à deux zones d'accélération successives suivies d'une zone de vol libre [28].

Nous présentons brièvement leur analyse théorique d'un tel dispositif puis déterminons la limite de résolution de notre temps-de-vol.

II-5.2.2. Le temps-de-vol de W.C. Wiley et I. H. Mac Laren [28]

Le schéma de leur temps-de-vol est montré dans la figure II.9. Le temps de vol $T_m(U_0, s)$ d'une particule de masse m , ionisé à la distance s de la sortie de la première zone et d'énergie initiale U_0 est :

$$T_m(U_0, s) = T_s + T_d + T_D \quad (2)$$

où

$$T_s = \left(\frac{2m}{qE_s}\right)^{1/2} [(U_0 + qsE_s)^{1/2} \pm (U_0)^{1/2}] \quad (3)$$

$$T_d = \left(\frac{2m}{qE_d} \right)^{1/2} [(U_0 + qSE_s + qdE_d)^{1/2} - (U_0 + qSE_s)^{1/2}] \quad (4)$$

$$T_D = (2m)^{1/2} \frac{D}{2(U_0 + qSE_s + qdE_d)^{1/2}} \quad (5)$$

sont successivement les temps-de-vol dans les trois zones : ionisation, accélération et zone libre.

Pour une particule initialement au repos et ionisée en s_0 , on a :

$$U_0 = 0 \quad (6)$$

$$s = s_0$$

L'énergie totale U_t est alors :

$$U_t = qs_0E_s + qdE_d \quad (7)$$

En utilisant le paramètre

$$k_0 = 1 + \frac{dE_d}{s_0E_s} \quad (8)$$

le temps de vol $T_m(0, s_0)$ s'écrit :

$$T_m(0, s_0) = \left(\frac{m}{2U_t} \right)^{1/2} (2k_0^{1/2}s_0 + \frac{2k_0^{1/2}}{k_0^{1/2}+1} d + D) \quad (9)$$

On exprime ensuite le temps-de-vol d'une particule d'énergie initiale nulle ionisée en s sous la forme du développement suivant :

$$T_m(0, s) = T_m(0, s_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n T_m(0, s)}{ds^n} \right)_{s=s_0} (s-s_0)^n \quad (10)$$

Lorsque

$$\left(\frac{dT}{ds} \right)_{s=s_0} = 0 \quad (11)$$

on a au premier ordre du développement (10) :

$$T_m(0, s) = T_m(0, s_0) \quad (12)$$

La relation (12) signifie que quelles que soient les positions spatiales longitudinales s d'un ensemble de particules de masse m et d'énergie initiale nulle, elles arriveront toutes au même temps $T_m(0, s_0)$: on réduit la dispersion en temps due à la distribution des coordonnées spatiales longitudinales des particules.

C'est la résolution spatiale longitudinale.

La condition (11) est équivalente à

$$D = 2s_0 k_0^{3/2} \left(1 - \frac{1}{k_0 + k_0^{1/2}} \cdot \frac{d}{s_0}\right) \quad (13)$$

Cette relation dans laquelle n'apparaît pas la masse m de la particule montre que la valeur du rapport $\frac{E_d}{E_s} \left(\frac{E_d}{E_s} = (k_0 - 1) \frac{s_0}{d}\right)$ qui assure la meilleure résolution spatiale longitudinale est identique pour toutes les masses.

L'analyse des termes d'ordre supérieur à deux du développement (10) montre que si $k_0 \gg 1$ et $k_0 \gg \frac{d}{s_0}$, la limite de résolution M_S dont est responsable la distribution de largeur Δs_0 des coordonnées spatiales longitudinales des agrégats est :

$$M_S = 16k_0 \left(\frac{s_0}{\Delta s_0}\right)^2 \quad (14).$$

Elle montre clairement qu'une diminution de la largeur de la distribution des coordonnées spatiales longitudinales des agrégats augmente M_S .

W. C. Wiley et I. H. Mac Laren traitent ensuite la limite de résolution M_θ dont est responsable la distribution des vitesses initiales des agrégats en analysant l'étalement temporel dû à deux particules de masses m , de vitesse initiale v_0 se propageant en sens opposés.

M_θ s'exprime sous la forme suivante :

$$M_\theta = \frac{1}{4} \left(\frac{U_t}{U_0}\right)^{1/2} \left(\frac{k_0 + 1}{k_0^{1/2}} - \frac{k_0^{1/2} - 1}{k_0 + k_0^{1/2}} \frac{d}{s_0}\right) \quad (15)$$

et est en fait inversement proportionnelle à la largeur de la distribution de vitesse, ici de $2v_0$.

La limite de résolution du temps-de-vol est inférieure ou égale à la plus petite des deux masses M_S et M_θ , c'est à dire ici M_θ . Nous verrons dans la suite que nous obtenons le même résultat : c'est la distribution des vitesses initiales des agrégats qui est la principale cause de limite de résolution du temps-de-vol.

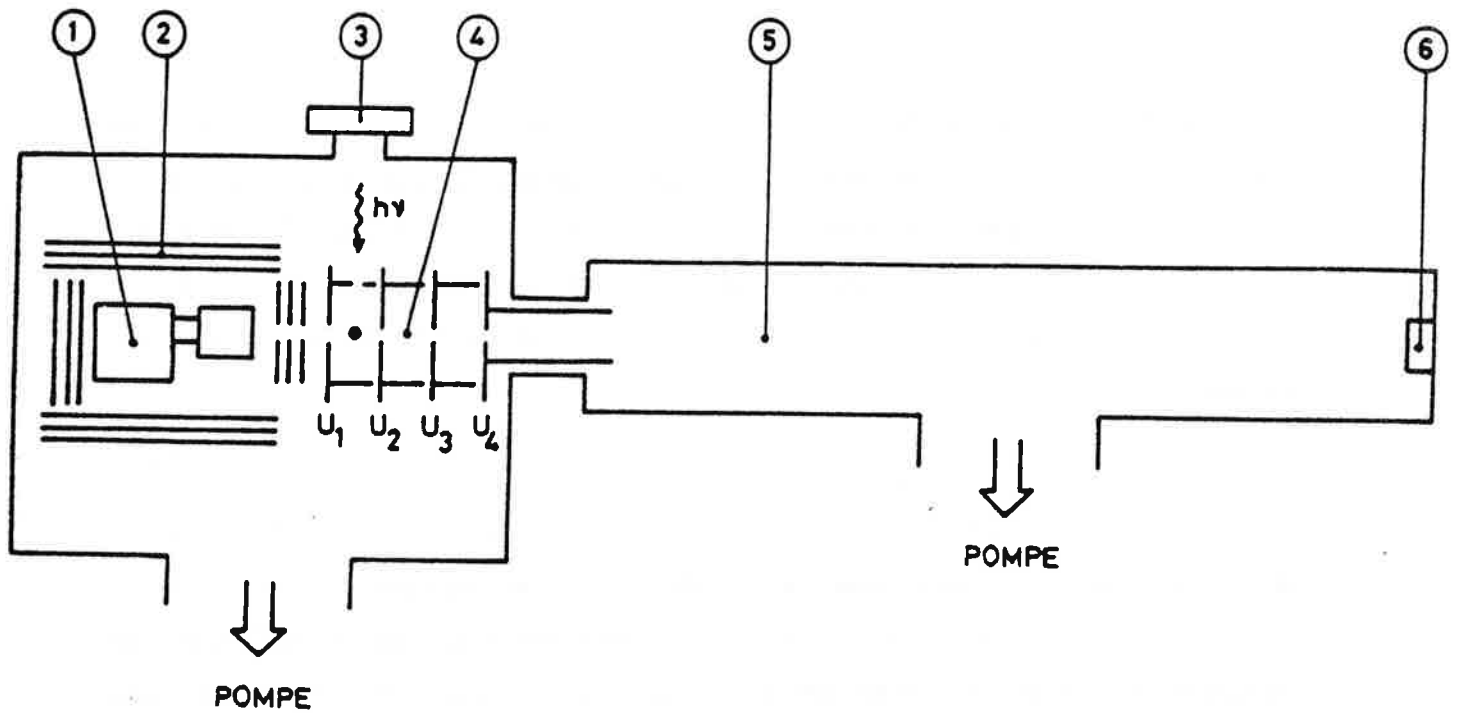


Figure II.10. : Schéma du temps-de-vol

- 1) : Four.
- 2) : Ecrans thermiques.
- 3) : Hublot transparent à l'U. V.
- 4) : Zones d'accélération. Le point dans la première zone d'accélération représente la zone d'ionisation.
- 5) : Zone de vol libre.
- 6) : Détecteur.

II-5.2.3 Limite de résolution du temps-de-vol

L'exposé des travaux de W. C. Wiley et I. H. Mac Laren nous a permis de montrer les principes qui régissent un temps-de-vol à plus d'une zone d'accélération. Il nous a aussi permis de décrire les procédures à suivre pour déterminer la limite de résolution théorique du temps-de-vol. Cependant nous ne pouvons pas utiliser directement les relations (14) et (15). En effet il n'est pas simple d'adapter la relation (14) à notre temps-de-vol qui comporte trois et non pas deux zones d'accélération et surtout nous ne sommes pas dans le cas d'une distribution de vitesse de largeur $2v_0$ centrée sur 0 ce qui exclut la possibilité d'utiliser la relation (15).

Nous avons donc évalué directement à partir de la formule du temps-de-vol d'un agrégat de masse m la limite de résolution pour un cas particulier proche des conditions expérimentales adoptées.

Le schéma du temps-de-vol utilisé est présenté dans la figure II.10.

Le temps-de-vol d'un agrégat de m atomes de potassium et de vitesse initiale v_0 est :

$$\begin{aligned}
 T(K_m^+) = & \frac{-v_0 + (2\gamma_1 x + v_0^2)^{\frac{1}{2}}}{\gamma_1} + \\
 & + \frac{-(2\gamma_1 x + v_0^2)^{\frac{1}{2}} + (2\gamma_2 d_2 + 2\gamma_1 x + v_0^2)^{\frac{1}{2}}}{\gamma_2} \\
 & + \frac{-(2\gamma_2 d_2 + 2\gamma_1 x + v_0^2)^{\frac{1}{2}} + (2\gamma_3 d_3 + 2\gamma_2 d_2 + 2\gamma_1 x + v_0^2)^{\frac{1}{2}}}{\gamma_3} \\
 & + \frac{L}{(2\gamma_3 d_3 + 2\gamma_2 d_2 + 2\gamma_1 x + v_0^2)^{\frac{1}{2}}}
 \end{aligned} \tag{16}$$

où x est la distance entre la zone d'ionisation et la plaque de sortie de la première zone d'accélération, γ_i l'accélération correspondant à la différence de potentiel U_i de la i ème zone d'accélération et d_i sa longueur, et L la longueur du temps-de-vol.

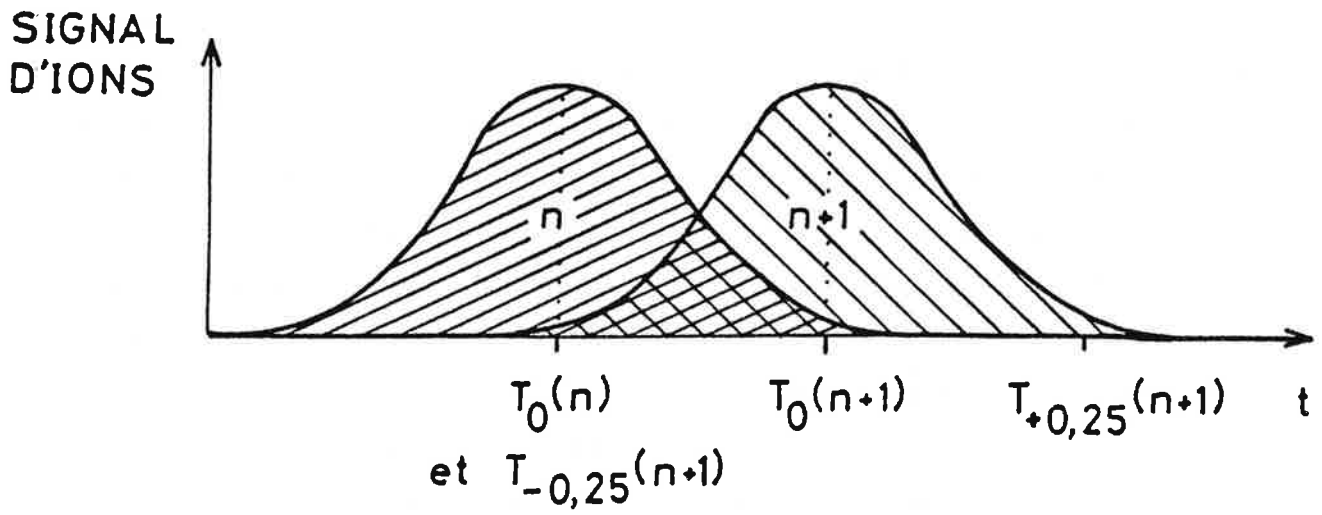


Figure II.11. : Schéma des pics des agrégats à n et $n+1$ atomes dans la condition de limite de résolution.

II-5.2.3 a) Effet de la distribution spatiale

La largeur Δs de la distribution des coordonnées longitudinales des agrégats est le diamètre du faisceau laser dans la zone d'ionisation (0,5 mm). Nous calculons donc les temps-de-vol d'un agrégat de n atomes de K placé à $(7,5+0,25)$ mm ou $(7,5-0,25)$ mm de la sortie de la première zone d'accélération et de vitesse initiale nulle.

Les différences de potentiel sont typiquement $U_1-U_2=300V$, $U_2-U_3=1600V$ et $U_3-U_4=1100V$ (fig.II.10). Pour $x=7,75$ mm, le temps-de-vol de l'agrégat de n atomes est

$$T_{+0,25}(n) = 1,5306 \cdot 10^{-5}(n)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Pour $x=7,5$ mm le temps-de-vol de cet agrégat est

$$T_0(n) = 1,5293 \cdot 10^{-5}(n)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Enfin, pour $x=7,25$ mm, le temps-de-vol de ce même agrégat est

$$T_{-0,25}(n) = 1,5279 \cdot 10^{-5}(n)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

La limite de résolution du temps-de-vol est la valeur de n pour laquelle la distance entre les pics n et $n+1$ est égale à la largeur à mi-hauteur du pic $n+1$. La densité d'énergie dans un plan transversal au faisceau laser est une gaussienne. On suppose donc des profils gaussiens aux pics n et $n+1$. Dans ce cas la largeur à mi-hauteur est approximativement la moitié de la largeur à la base. La condition de limite de résolution est alors (fig. II.11)

$$T_0(n+1) - T_0(n) = \frac{1}{2} (T_{+0,25}(n+1) - T_{-0,25}(n+1)) \quad (20)$$

La valeur de n ainsi obtenue est $n=565$. C'est la limite de résolution due à la distribution des coordonnées longitudinales des agrégats.

II-5.2.3 b) Effet de la durée de l'impulsion laser

La durée non-nulle de l'impulsion laser a une incidence sur la limite de résolution du temps-de-vol par un élargissement de la distribution des coordonnées longitudinales des agrégats. On calcule la distance qui sépare un agrégat ionisé au début de l'impulsion laser et qui soumis au champ accélé-

rateur commence de se déplacer, et un agrégat ionisé à la fin de l'impulsion laser. Cette distance est simplement $x(\Delta t)$:

$$x(\Delta t) = -\frac{1}{2}\gamma_1(\Delta t)^2 \quad (21)$$

où Δt est la durée de l'impulsion. Δt est au maximum de 10ns. On trouve alors pour un agrégat de 565 atomes :

$$x(\Delta t) = 10\text{nm}$$

Pour l'atome de potassium, on a

$$x_1(\Delta t) = 5\mu\text{m}$$

Ces deux largeurs (10nm et $5\mu\text{m}$), sont faibles devant le diamètre du laser ($500\mu\text{m}$). On en conclut que l'effet de la durée de l'impulsion laser sur la limite de résolution est négligeable.

II-5.2.3 c) Effet de la distribution isotopique des agrégats

La valeur atomique est essentiellement composée de 7% de ^{41}K et de 93% de ^{39}K . Un pic d'agrégats de n atomes de potassium est en fait constitué d'une distribution de pics correspondants au mélange isotopique $^{41}\text{K}_p$ $^{39}\text{K}_{n-p}$ dans les proportions

$$\frac{n!}{p!(n-p)!} (0,07)^p(0,93)^{n-p} \quad (22)$$

Il est possible d'évaluer la "largeur à mi-hauteur" d'une telle distribution.

A 200 atomes, les agrégats les plus abondants sont $^{41}\text{K}_p$ $^{39}\text{K}_{200-p}$ avec $10 \leq p \leq 20$. Le temps entre le plus lent des agrégats de 200 atomes et le plus rapide des agrégats de 201 atomes est $0,4 \cdot 10^{-6}\text{s}$. Ces deux pics sont encore séparés. Ce n'est en revanche plus le cas pour les agrégats de 250 et 251 atomes. L'effet isotopique réduit donc de plus de moitié la limite de résolution due au seul effet de la distribution spatiale.

II-5.2.3 d) Effet de la distribution des vitesses initiales des agrégats

La vitesse initiale d'un agrégat ionisé est la vitesse de l'agrégat neutre dans le jet. La distribution des vitesses des agrégats neutres de sodium produits par détente adiabatique a été mesurée. Elle est symétrique par rapport

à une vitesse v_0 qui est de l'ordre de la vitesse la plus probable des atomes dans le jet et a une largeur à mi-hauteur de $\frac{1}{6} v_0$ à $\frac{1}{5} v_0$ [26]. Nous n'avons pas mesuré la distribution des vitesses des agrégats dans le jet. Nous supposons qu'elle est symétrique par rapport à $v_0 = 1,22 \left(\frac{2kT}{m(K)} \right)^{\frac{1}{2}}$ qui est la vitesse la plus probable des atomes de potassium dans le jet lorsque la vapeur atomique est à la température T [29]. Nous supposons aussi que sa largeur à mi-hauteur est $\frac{1}{5} v_0$. Pour $T=1000^\circ\text{K}$, $v_0=650\text{ms}^{-1}$. Les deux valeurs à mi-hauteur des vitesses sont 585ms^{-1} et 715ms^{-1} . Elles donnent une largeur de K_{175} de l'ordre de 500ns tandis que la distance entre K_{175} et K_{176} est aussi de l'ordre de 500ns . La limite de résolution due à la distribution des vitesses initiales des agrégats est $n=175$.

Dans notre configuration expérimentale la cause principale de la limitation de la résolution en masse est donc la distribution des vitesses initiales des agrégats. Pour s'en affranchir, il faut placer le spectromètre de masse à temps-de-vol perpendiculairement à la direction de propagation des agrégats neutres. Les vitesses initiales qui limiteront la résolution du temps de vol seront, dans cette configuration, les vitesses transversales des agrégats que l'on peut rendre petites en plaçant des diaphragmes sur le trajet des agrégats neutres, ou en focalisant le laser en un faisceau de petit diamètre dans la zone d'ionisation.

II-5.3. Analyse des énergies

On suppose que la composante parallèle à l'axe du temps-de-vol de la vitesse initiale d'un agrégat K_n neutre est nulle. Au cours de la photo-ionisation cet agrégat se fragmente. Le fragment ionisé K_p^+ acquiert une vitesse initiale v_0 . L'élargissement temporel Δt du pic correspondant à K_p^+ est

$$\Delta t = \frac{2v_0 m x}{q(U_1 - U_2)} \quad (23)$$

On peut ainsi faire l'analyse en énergie des fragments ionisés. Cependant si la composante parallèle à l'axe du temps-de-vol de la vitesse initiale des agrégats neutres K_n et K_p n'est plus négligeable devant v_0 , l'effet de la relation (23) sur la largeur du pic correspondant à K_p^+ n'est plus visible.

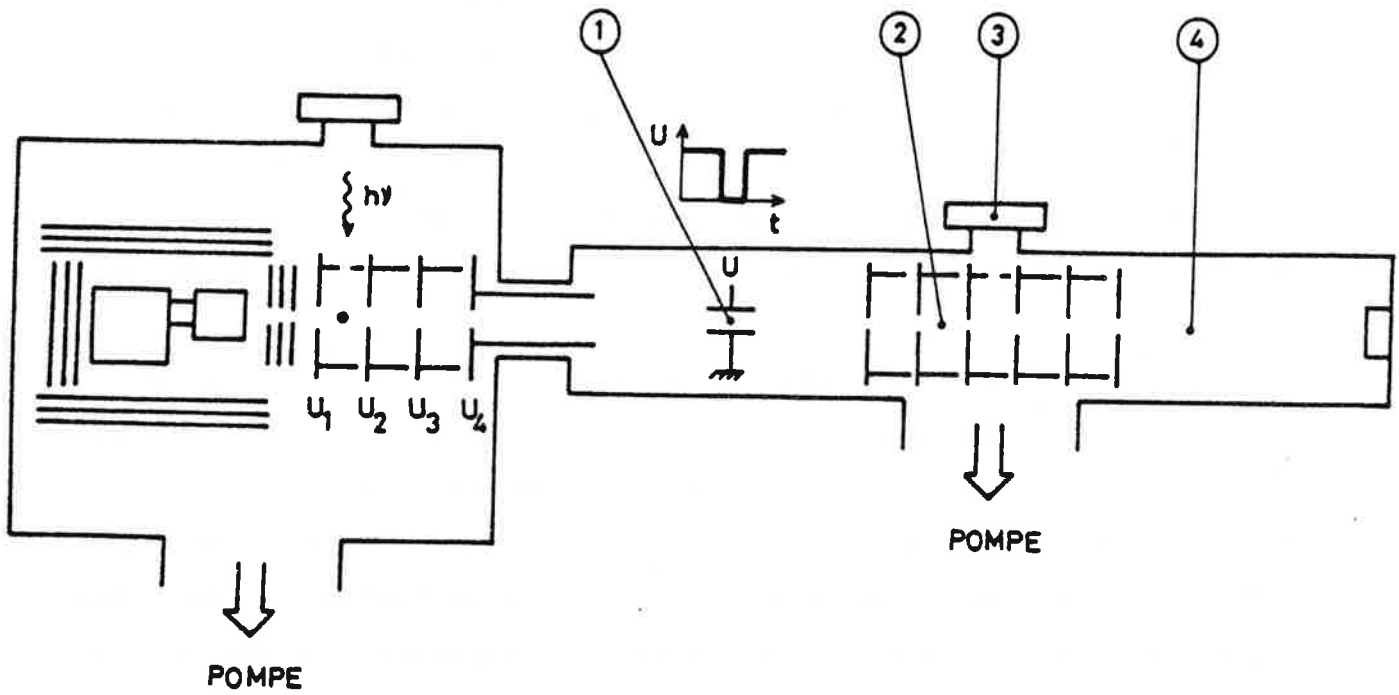


Figure II.12. : Schéma des deux temps-de-vol en ligne.

- 1) : Plaques défectrices alimentées par une impulsion de tension.
- 2) : Zones d'accélération du second temps-de-vol.
- 3) : Hublot transparent à l'U. V.
- 4) : Zone de vol libre.

Seule la configuration dans laquelle le temps-de-vol est perpendiculaire au jet d'agrégats neutres permet d'être dans la bonne condition. Une telle expérience a été réalisée au laboratoire sur l'ion K^+ résultant de la photoionisation du photofragment K issu de la photoprédissociation de K_2 [30].

II-5.4. Temps-de-vol en tandem : spectrométrie de masse des fragments

La fragmentation des agrégats ionisés donne des renseignements importants sur leur structure électronique. Pour étudier ces processus de fragmentation nous avons été amenés à modifier une partie du dispositif expérimental de base. On se place dans le repère du centre de masse de la particule K_n^+ . Au cours de la fragmentation de K_n^+ , le fragment K_p^+ acquiert dans ce repère une vitesse de quelques centaines de ms^{-1} , très inférieure à la vitesse du repère du centre de masse. Les fragments et les parents ne seront donc pas séparés, leurs temps-de-vol étant en première approximation identiques. Nous réalisons leur spectrométrie de masse grâce à un second temps-de-vol en ligne avec le premier (fig. II.12).

Dans cette configuration le premier temps-de-vol sert à sélectionner les seuls agrégats K_n^+ à l'aide d'un couple de plaques défectrices connectées à une tension pulsée et convenablement ajustée en temps. Une fois réalisée cette sélection en masse, le second temps-de-vol opère suivant deux modes distincts, selon la nature du processus de fragmentation étudié.

II-5.4 a) Dissociation unimoléculaire

La dissociation unimoléculaire est simplement la fragmentation spontanée d'un agrégat ionisé K_n^+ en un agrégat $K_{n-\epsilon}^+$ où $\epsilon=1$ ou 2 (Chap.IV). Le processus est lent et se produit essentiellement dans le temps-de-vol (Chap.IV). Les deux agrégats sont décélérés dans les zones d'accélération (§ II-4.2.1.) du second temps-de-vol. Leurs masses étant différentes, leurs temps-de-vol sont différents (fig. II.13).

La différence des temps-de-vol de K_n^+ et de $K_{n-\epsilon}^+$ est $T_{DU}(K_{n-\epsilon}^+, K_n^+)$ avec :

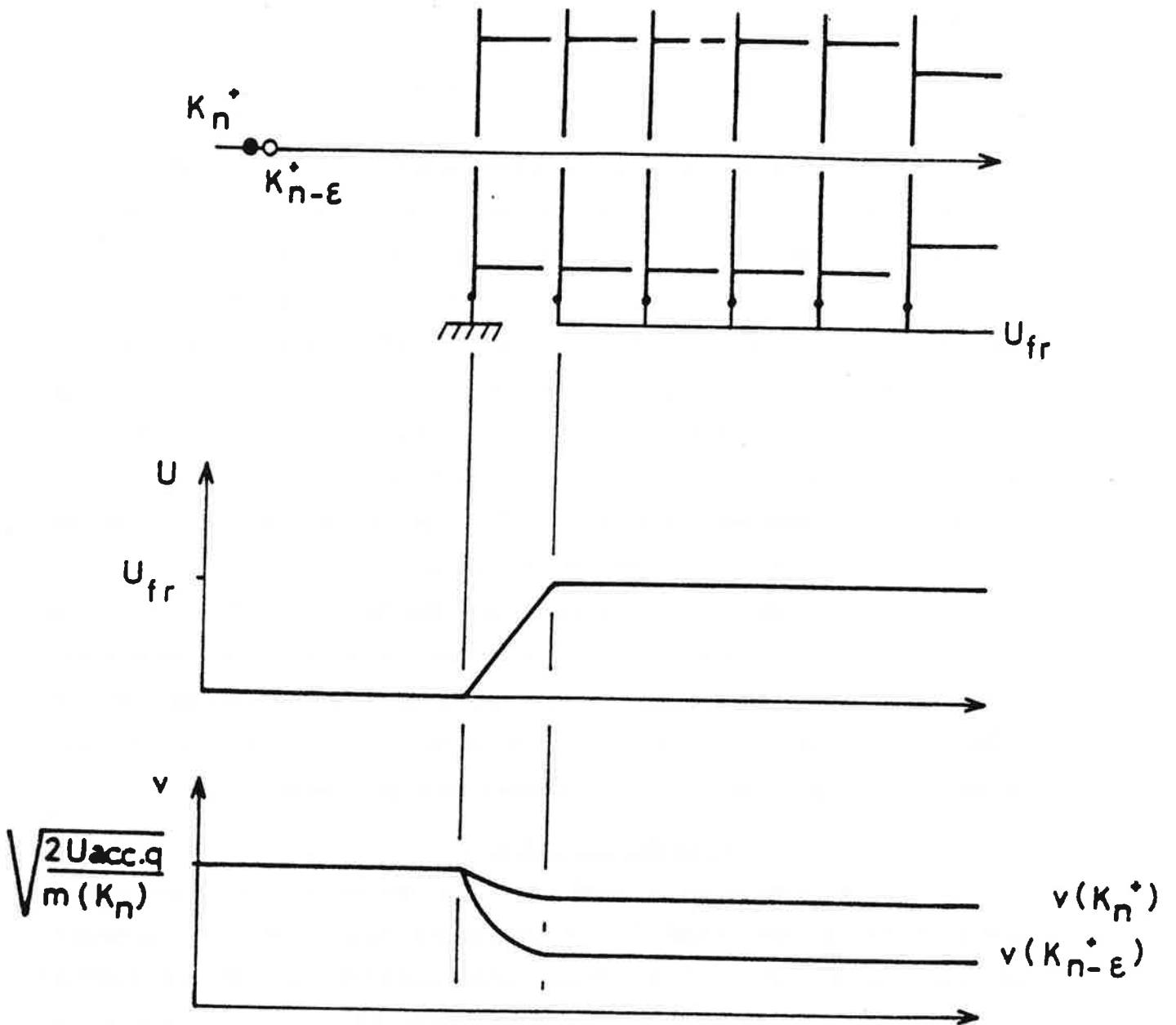


Figure II.13. : Schéma de l'alimentation en tension des zones d'accélération pour l'étude de la dissociation unimoléculaire.

U est le diagramme des tensions et v celui des vitesses. En sortie $K_{n-\epsilon}^+$ a une vitesse inférieure à K_n^+ .

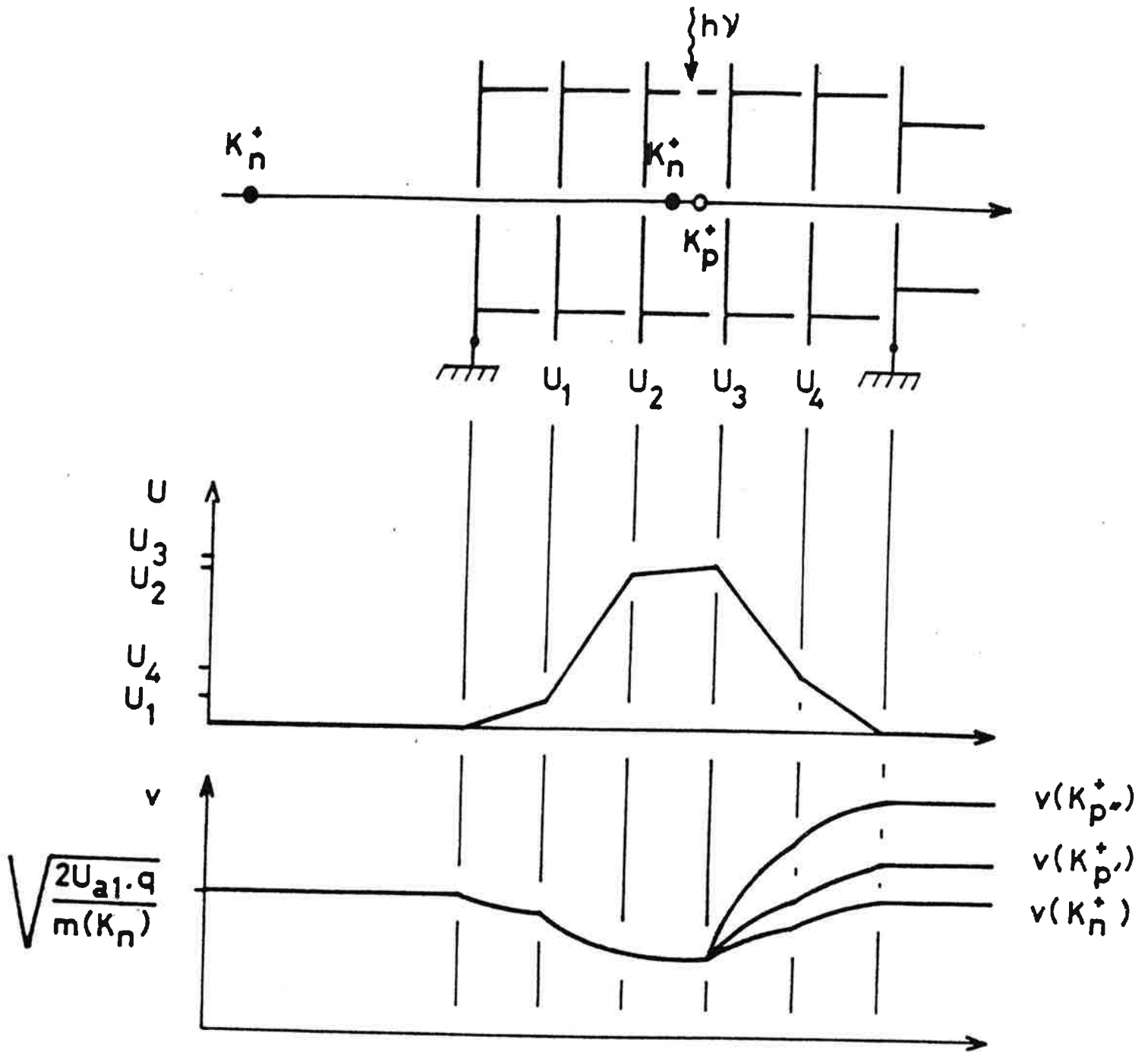


Figure II.14. : Schéma de l'alimentation en tension des zones d'accélération pour l'étude de la photofragmentation.

U est le diagramme des tensions et v celui des vitesses avec $p' > p''$. Plus les agrégats sont lourds, plus leur vitesse est faible.

$$T_{DU}(K_{n-\epsilon}^+, K_n^+) = \left(\frac{2qU_{acc}}{m(K_n)} - \frac{2qU_f}{m(K_{n-\epsilon})} \right)^{-\frac{1}{2}} - \left(\frac{2qU_{acc} - U_f}{m(K_n)} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (24)$$

où U_{acc} est la tension totale d'accélération du premier temps-de-vol, U_f la tension de freinage du second temps-de-vol et $m(K_n)$ et $m(K_{n-\epsilon})$ les masses respectives de K_n et $K_{n-\epsilon}$.

Au fragment ionisé $K_{n-\epsilon}^+$ correspond le fragment neutre K_ϵ qui ne subit aucune décélération et vole à la vitesse $\left(\frac{2qU_{acc}}{m(K_n)} \right)^{\frac{1}{2}}$. Son énergie cinétique est suffisante pour qu'il soit détecté. La différence des temps-de-vol de K_ϵ et $K_{n-\epsilon}^+$ est $T_{DU}(K_{n-\epsilon}^+, K_\epsilon)$ avec :

$$T_{DU}(K_{n-\epsilon}^+, K_\epsilon) = \left(\frac{2qU_{acc}}{m(K_n)} - \frac{2qU_f}{m(K_{n-\epsilon})} \right)^{-\frac{1}{2}} - \left(\frac{2qU_{acc}}{m(K_n)} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (25)$$

II-5.4 b) Photofragmentation

On s'intéresse au processus de fragmentation du type



où $1 \leq p \leq n-1$.

Le point important est qu'ici nous aurons à n donné plusieurs fragments de masses différentes. L'agrégat K_n^+ est décéléré par les trois premières plaques ; il est irradié au centre de la zone d'accélération définie par les troisième et quatrième plaques. Des agrégats neutres venant du four et se propageant à la vitesse thermique sont ionisés dans cette zone par le faisceau lumineux. Afin qu'ils n'atteignent pas le détecteur, un léger champ répulsif est créé (quelques dizaines de Volt.cm⁻¹). Les deux zones d'accélération définies par les trois dernières plaques fonctionnent de manière identique à celles du premier temps-de-vol et assurent la séparation en masse des fragments (Fig. II.14).

La différence de temps-de-vol entre l'agrégat K_n^+ et l'un quelconque des fragments K_p^+ est $T_{PH}(K_n^+, K_p^+)$ avec :

$$T_{PH}(K_n^+, K_p^+) = \left(\frac{2qU_{a1}}{m(K_n)} \right)^{-\frac{1}{2}} - \left(\frac{2q(U_{a1} - U_{a2})}{m(K_n)} + \frac{2q(U_{a2})}{m(K_p)} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (27)$$

Dans la relation (27), U_{a1} est la tension d'accélération totale du premier temps-de-vol tandis que pour U_{a2} , on a simplement

$$U_{a2} = \frac{U_2 + U_3}{2} \quad (28)$$

Références

- (1) O. F. Hagen et W. Obert
J. Chem. Phys., 56, 1793 (1972).
- (2) J. Gspann and K. Körting
J. Chem. Phys., 59, 4726 (1973).
- (3) K. Stephan et T. D. Märk
Chem. Phys. Lett., 90, 51 (1982).
- (4) J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, G. Torchet
J. Chem. Phys., 78, 5067 (1983).
- (5) H. Hermann, E. Schumacher, L. Wöste
J. Chem. Phys., 68, 2327 (1978).
- (6) W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen
Phys. Rev. Lett., 52, 2141 (1984).
- (7) B. Cabaud, A. Hoareau et P. Melinon
J. Phys. D., 13, 1831 (1981).
- (8) T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley
J. Chem. Phys., 74, 6511 (1981).
- (9) E. A. Rohlfing, D. M. Cox et A. Kaldor
Chem. Phys. Lett., 99, 161 (1983).
- (10) P. J. Brucat, L. S. Zheng, C. L. Pettiette, S. Yang et R. E. Smalley
J. Chem. Phys., 84, 3078 (1986).
- (11) S. C. O'Brien, Y. Liu, Q. Zhang, J. R. Heath, F. K. Tittel, R. F. Curl et R. E. Smalley
J. Chem. Phys., 87, 4074 (1986).
- (12) J. R. Heath, Y. Liu, S. C. O'Brien, Q. L. Zhang, R. F. Curl, F. K. Tittel, R. E. Smalley
J. Chem. Phys., 83, 5520 (1985).
- (13) M. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl et R. E. Smalley
Nature, 318, 162 (1985).

- (14) E. A. Rohlfing, D. M. Cox et A. Kaldor
J. Chem. Phys., 81, 3322 (1984).
- (15) K. Sattler, J. Mühlbach et E. Recknagel
Phys. Rev. Lett., 45, 821 (1980).
- (16) K. Sattler, J. Mühlbach, O. Eecht, P. Pfau et E. Recknagel
Phys. Rev. Lett., 47, 160 (1981).
- (17) R. Pflaum, K. Sattler et E. Recknagel
Phys. Rev. B., 33, 1522 (1986).
- (18) P. Fayet, J.-P. Wolf, L. Wöste
Phys. Rev. B., 33, 6792 (1986).
- (19) W. Begemann, S. Dreihöfer, G. Ganteför, M. R. Siekmann, K. M. Meiwes-Browers
à paraître dans les Proceedings of the International School of Material Science and Technology. 13th Course : Elemental and Molecular Clusters, Erice, Italie (1987).
- (20) P. Joyes et J. Van de Walles
C. R. Acad. SC. Paris, 301, 251 (1985).
- (21) G. D. Stein
Surf. Science, 156, 44 (1985).
- (22) M. P. Spiegel
Théorie et Applications de la Statistique, Ed. Mc Graw Hill, p.124 (1985).
- (23) Ibid. p. 122-124.
- (24) M. Kappes, M. Schär, E. Schumacher
à paraître.
- (25) O. F. Hagena
Surf. Science, 106, 101 (1981).
- (26) P. Mélinon,
Thèse de 3ème cycle, Lyon, p. 29-30 (1981).
- (27) T. W. Hänsch
Appl. Optics, 11, 895 (1972).

- (28) W. C. Wiley et J. M. Mac Laren
Rev. Sci. Inst., 26, 1150 (1955).
- (29) N. F. Ramsey
Molecular Beams, Oxford, p. 21 (1985).
- (30) C. Bréchignac et Ph. Cahuzac
Chem. Phys. Lett., 112, 20 (1984).

III - PHOTOIONISATION AU VOISINAGE DU SEUIL DES AGREGATS

Kn et NaKn-1

La construction du solide par accréation successive d'atomes s'accompagne d'un changement dans les liaisons interatomiques. Dans le cas des édifices métalliques, la délocalisation progressive des électrons de valence lorsque la taille de l'agrégat augmente joue un rôle fondamental dans l'évolution de la liaison. La spectroscopie de photoionisation constitue actuellement l'outil le plus simple à mettre en oeuvre pour permettre à la fois de sonder les électrons de valence et d'ioniser les agrégats en vue de les trier en masse [1-7].

Dans le présent chapitre, nous mettons en avant l'intérêt d'utiliser les lasers pour photoioniser les agrégats ainsi que la nécessité de choisir un régime de fonctionnement du four approprié.

Nous présentons les résultats obtenus lors de la photoionisation des agrégats K_n et NaK_{n-1} , $n \leq 40$ pour lesquels l'atome de sodium joue le rôle de sonde dans l'agrégat de potassium.

Après une brève présentation des modèles et méthodes (sphère métallique, Jellium, Hückel et calculs ab-initio) qui ont donné lieu à des calculs des potentiels d'ionisation $P.I.(K_n)$ des agrégats K_n , nous discuterons les résultats expérimentaux sur les énergies d'apparition $E.A.(K_n^+)$ des ions K_n^+ .

Le bon accord global entre les valeurs des énergies d'apparition des agrégats ionisés K_n^+ et les valeurs des potentiels d'ionisation calculées pour les agrégats K_n suggère l'existence d'une délocalisation partielle des électrons "s" dans les petits agrégats d'alcalins, premier pas vers la délocalisation totale de ces électrons dans la bande de conduction "s" des solides alcalins.

III - 1. Conditions expérimentales

III - 1.1 Différentes situations pour la photoionisation à un photon

L'impact entre un agrégat neutre X_n , n étant le nombre d'atomes X qui constituent l'agrégat, et d'un photon d'énergie $h\nu$ peut donner lieu à trois situations différentes :

i) $h\nu < P.I.(X_n)$: l'énergie du photon n'est pas suffisante pour ioniser à un photon l'agrégat X_n .

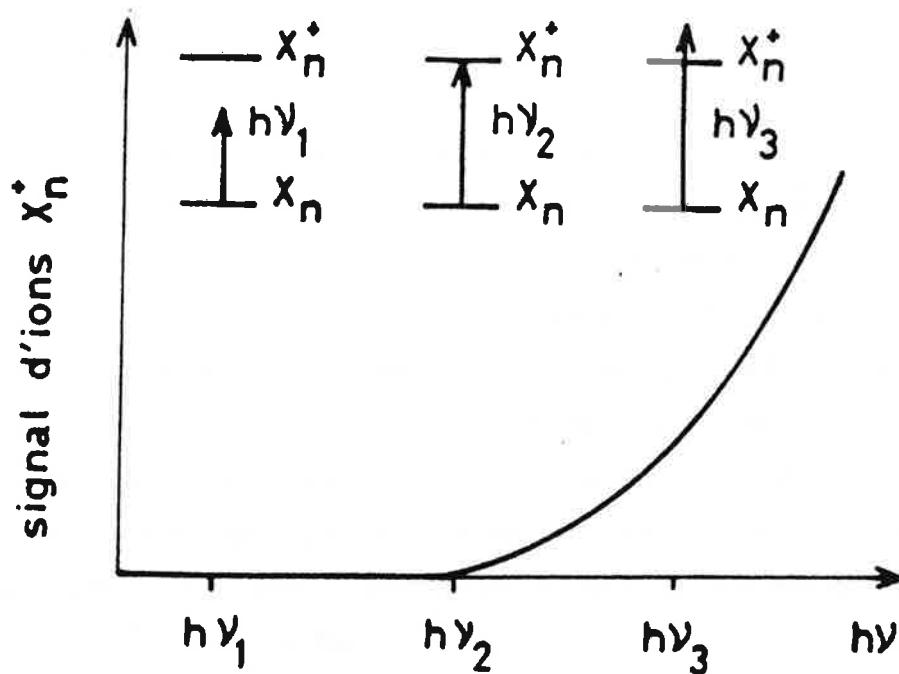


Figure III.1. : Schéma du signal X_n^+ en fonction de l'énergie $h\nu$ du photon au seuil de photoionisation de X_n .

ii) $P.I.(X_n) \leq h\nu < P.I.(X_n) + D_e(X_n^+)$: l'agrégat X_n est ionisé dans l'état électronique fondamental de l'ion ; l'énergie interne de l'ion n'excède pas son énergie de dissociation $D_e(X_n^+)$.

iii) $h\nu \geq P.I.(X_n) + D_e(X_n^+)$: l'agrégat X_n est ionisé dans un état excité et deux processus peuvent en résulter.

Soit l'agrégat garde l'excédent d'énergie interne et l'électron est éjecté avec une énergie cinétique nulle : $X_n + h\nu \rightarrow X_n^{+*} + e \rightarrow X_p^+ + X_{n-p} + e$. Dans ce cas l'agrégat ionisé peut se dissocier. C'est l'ionisation dissociative.

Soit l'électron emporte sous forme d'énergie cinétique une quantité d'énergie au moins égale à l'excédent d'énergie qui provoquerait l'ionisation dissociative de l'agrégat X_n^+ . L'agrégat X_n^+ est alors stabilisé : $X_n + h\nu \rightarrow X_n^+ + e(\epsilon)$.

Dans le cas idéal d'un agrégat neutre dans son état d'énergie minimale, le passage de la situation i) où aucun signal X_n^+ n'est détecté à la situation ii) où le signal X_n^+ est détecté permet une évaluation de l'énergie d'apparition de l'ion X_n^+ (fig. III.1).

En réalité les expériences de photoionisation sont réalisées sur une distribution de taille des agrégats neutres produits par détente supersonique. Sachant que les potentiels d'ionisation décroissent généralement lorsque la taille des agrégats augmente, la photoionisation d'une distribution d'agrégats neutres avec un flux de photons d'énergie définie $h\nu$ engendre les trois situations : la situation i) pour les petites tailles, la situation ii) pour les tailles moyennes et la situation iii) pour les plus grosses tailles (fig. III.2).

Le signal d'ions X_n^+ est alors donné par l'expression suivante :

$$I(X_n^+) = \sigma(X_n, h\nu) \cdot \rho(X_n) + \sum_{N>n} \sigma(X_n^+, X_N, h\nu) \cdot \rho(X_N), \quad (1)$$

où $\sigma(X_n, h\nu)$ est la section efficace de la réaction



$\sigma(X_n^+, X_N, h\nu)$ est la section efficace de la réaction



et $\rho(X_n)$ la densité des agrégats X_n dans le jet.

Pour minimiser les processus de fragmentation, on peut diminuer la densité $\rho(X_N)$ des plus grosses masses dans le jet. La mesure des sections efficaces de photoionisation de K_3 et K_4 a été faite à une température du four de 520°C où seuls les agrégats jusqu'à quatre atomes de potassium sont présents (fig. III.3). Dans le même ordre d'idée, les mesures des sections

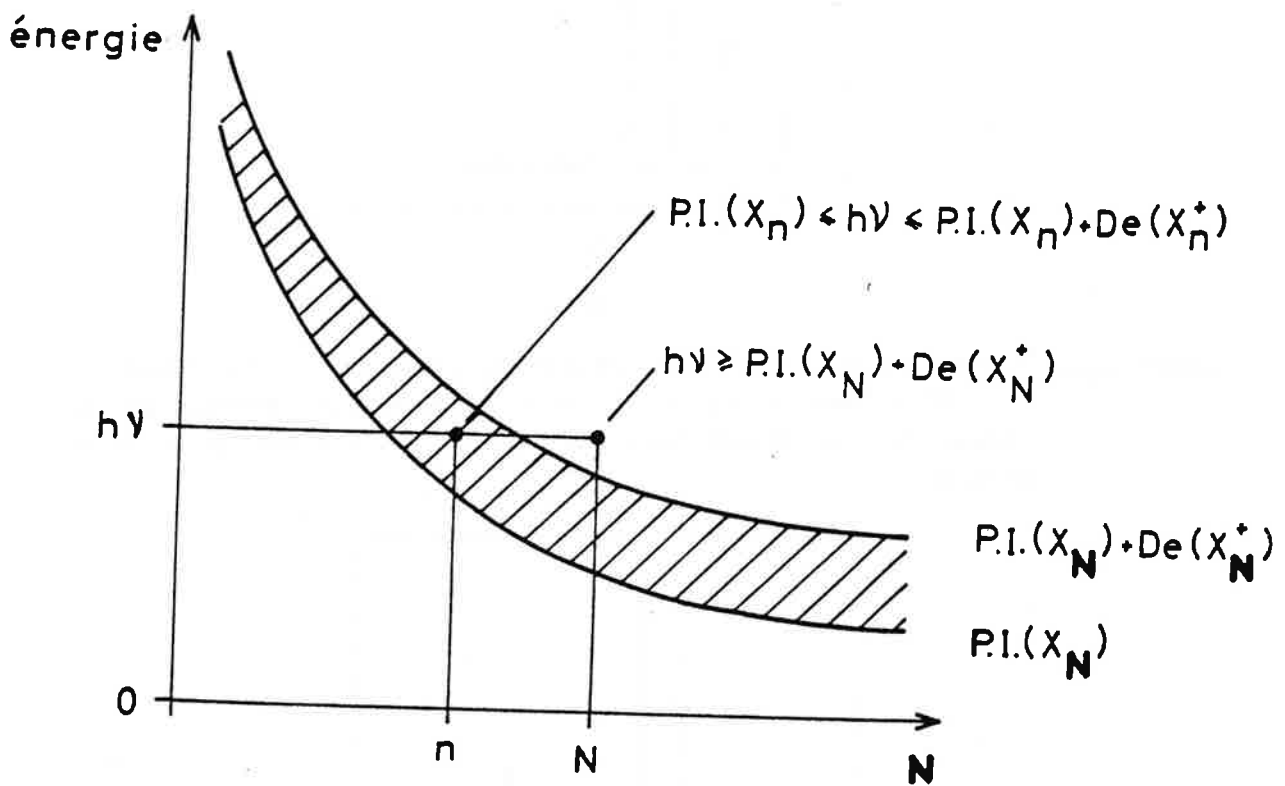


Figure III.2. : Schéma des situations ii) pour un agrégat X_n et iii) pour un agrégat X_N .

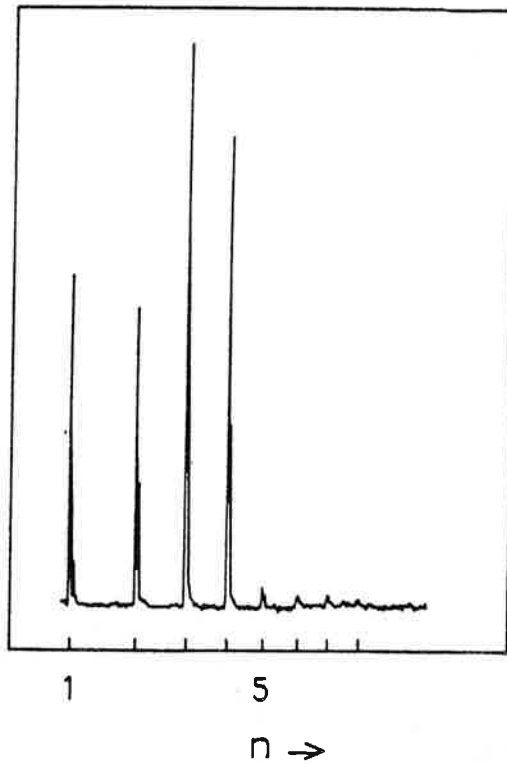


Figure III.3. : Spectre de masse des agrégats K_n^+ issus de la photoionisation à 3,68eV des agrégats K_n $n \leq 4$ produits par détente de la vapeur à une température de 520°C au travers de la buse sonique.

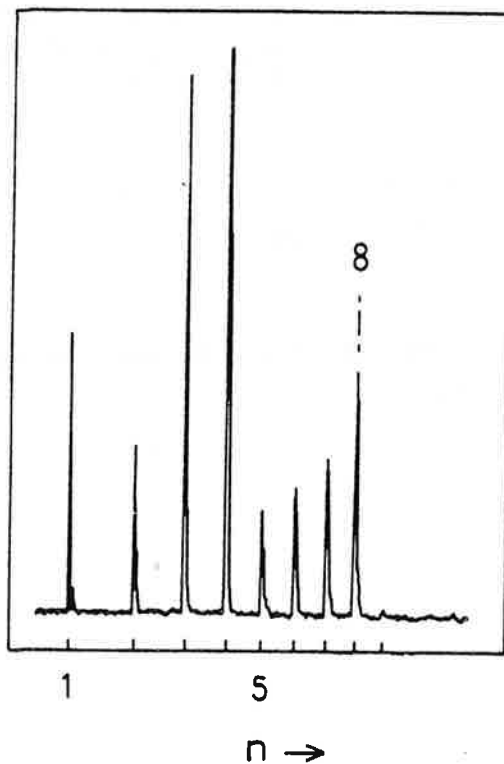


Figure III.4. : Spectre de masse des agrégats K_n^+ issus de la photoionisation à 3,68eV des agrégats K_n $n \leq 8$ produits par détente de la vapeur à une température de 620°C au travers de la buse sonique.

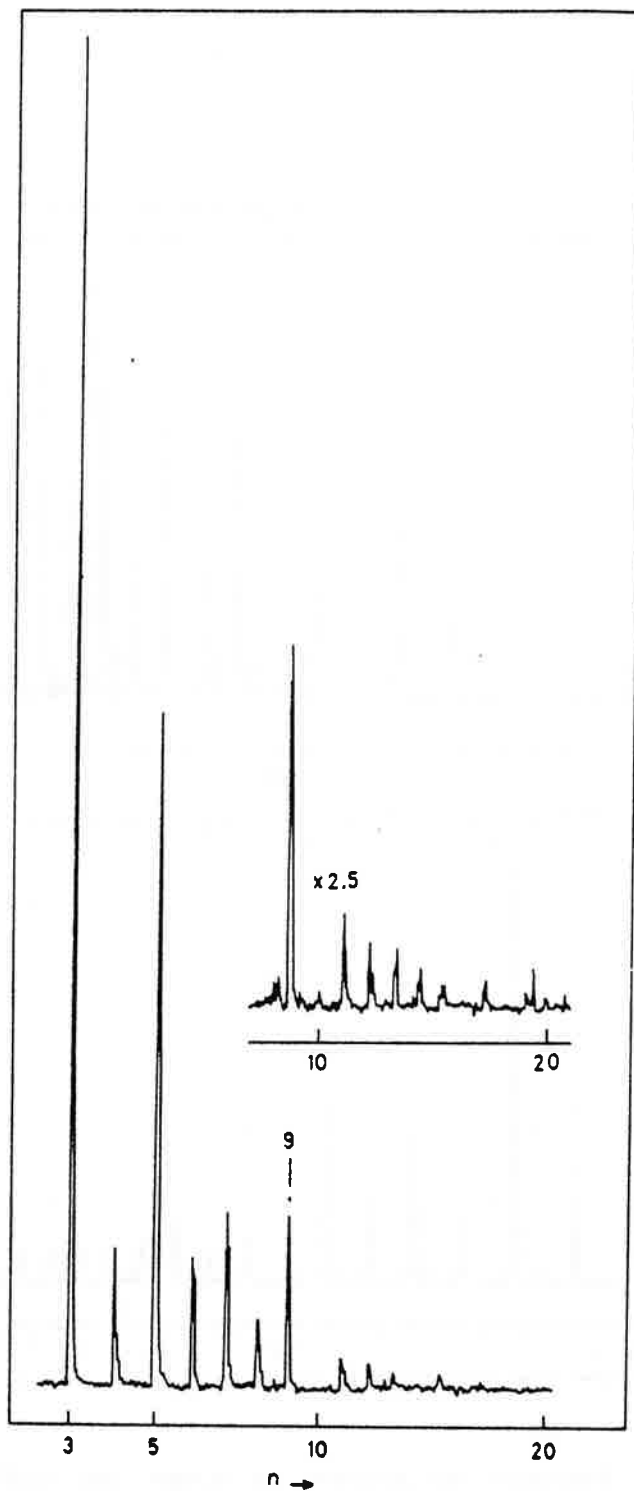


Figure III.5. : Spectre de masse des agrégats K_n^+ issus de la photoionisation à 3,16eV des agrégats K_n , $n \leq 20$ produits par détente de la vapeur à une température de 720°C au travers de la buse sonique. On note dans les intensités relatives des agrégats K_n^+ , $n \leq 8$, les effets de la fragmentation des plus gros agrégats K_n , $n \geq 9$.

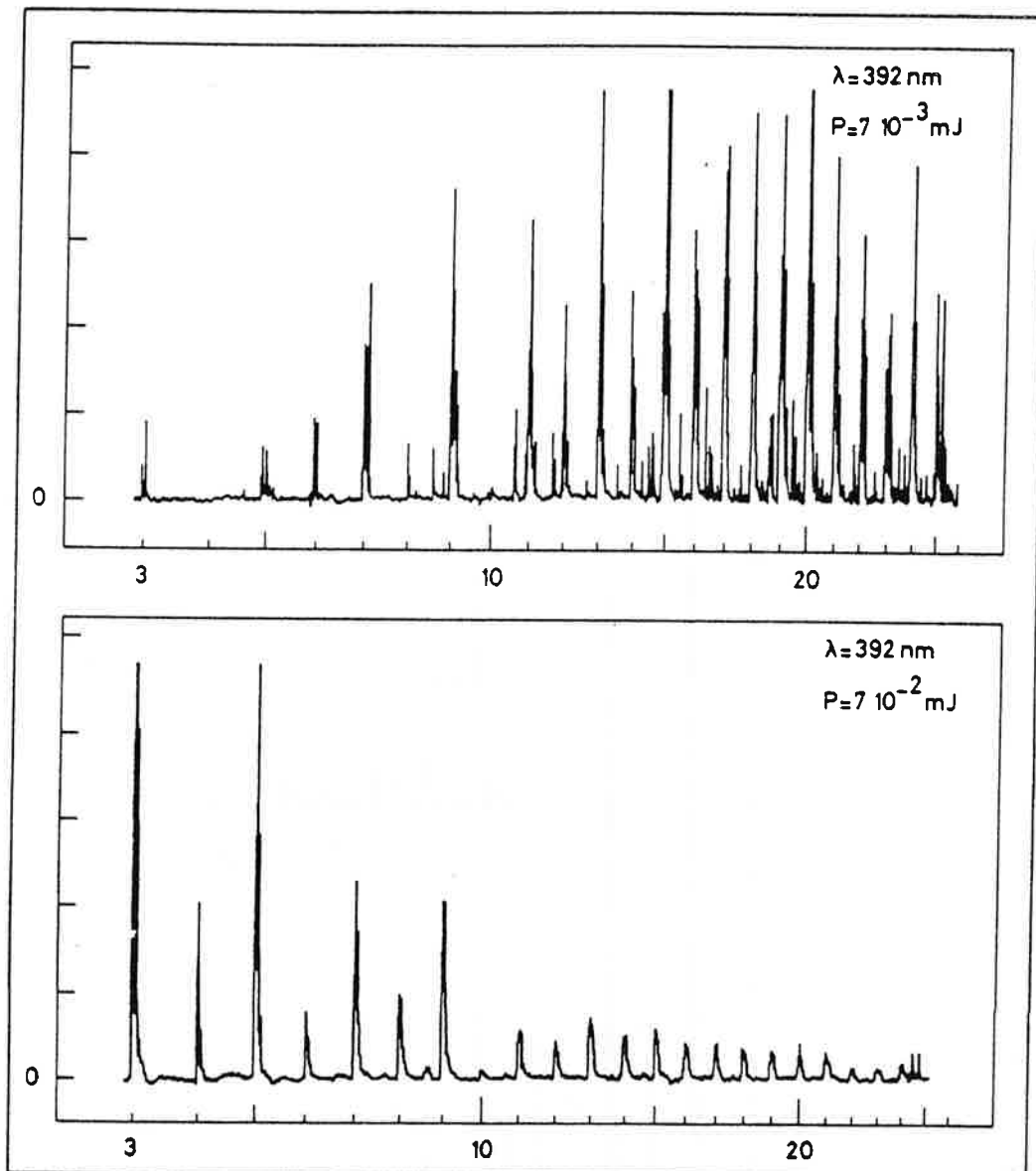


Figure III.6. : Evolution du spectre de masse des agrégats K_n^+ issus de la photoionisation à 3,16eV des agrégats K_n avec l'intensité lumineuse.

efficaces de photoionisation des agrégats K_5 à K_8 , puis K_9 à K_{17} ont été faites aux températures respectives du four de 620°C et de 720°C où les agrégats sont présents dans le jet jusqu'à K_8 et K_{20} respectivement (fig. III.4, fig. III.5).

III-1.2. Processus multiphotonique au cours de l'ionisation

Dans les situations ii) et iii) l'agrégat X_n^+ est produit dans son état électronique fondamental. Si le flux de photons ionisant est assez fort, l'ion peut absorber à son tour un photon.

Nous verrons (chapitre IV) que l'ion élimine cet excès d'énergie par l'évaporation soit de dimères, soit d'atomes neutres.

Le résultat d'un tel processus de fragmentation dans la région d'ionisation modifie considérablement les intensités relatives des agrégats ionisés dans le spectre de masse (fig. III.6).

Il est donc souhaitable de travailler à une intensité lumineuse faible afin d'être assuré que de tels processus de fragmentation multiphotoniques sont négligeables.

III-2. Résultats

III-2.1. Courbes de photoionisation

Les courbes de photoionisation obtenues en enregistrant l'intensité du signal de l'ion X_n^+ lorsque l'énergie du photon varie ont été réalisées dans des conditions expérimentales qui minimisent tant les processus de fragmentation à un photon (conditions de fonctionnement du four appropriées - § III-1.1.) que les processus de fragmentation multiphotoniques (faible flux lumineux - § III-1.2.). D'autre part, le caractère monochromatique de la lumière laser permet de s'affranchir de toute déconvolution des spectres par une fonction d'appareil de la source lumineuse. Cela n'est pas le cas dans les expériences de photoionisation des agrégats d'alcalins effectuées à l'aide de lampes, où la déconvolution des spectres bruts par la fonction d'appareil de la lampe (3,3nm [2,5] à 12nm [7] de largeur spectrale) est indispensable.

Le spectre brut du signal X_n^+ en fonction de l'énergie du photon laser est donné dans la figure III.7. L'intensité du laser n'est pas constante sur le domaine de longueur d'onde accessible avec un colorant (fig. II.8). Une correction des profils enregistrés de la variation de l'intensité lumineuse est nécessaire. Les courbes corrigées obtenues sont données figure III.9 pour les

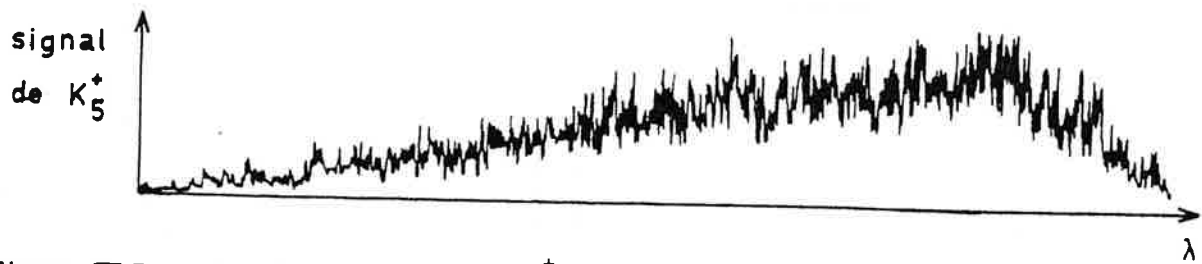


Figure III.7. : Signal brut de l'ion K_5^+ .

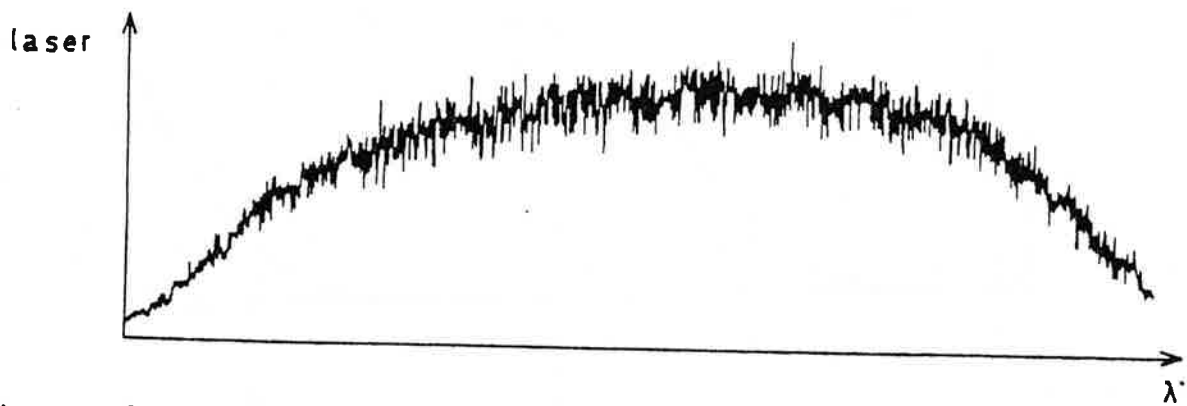
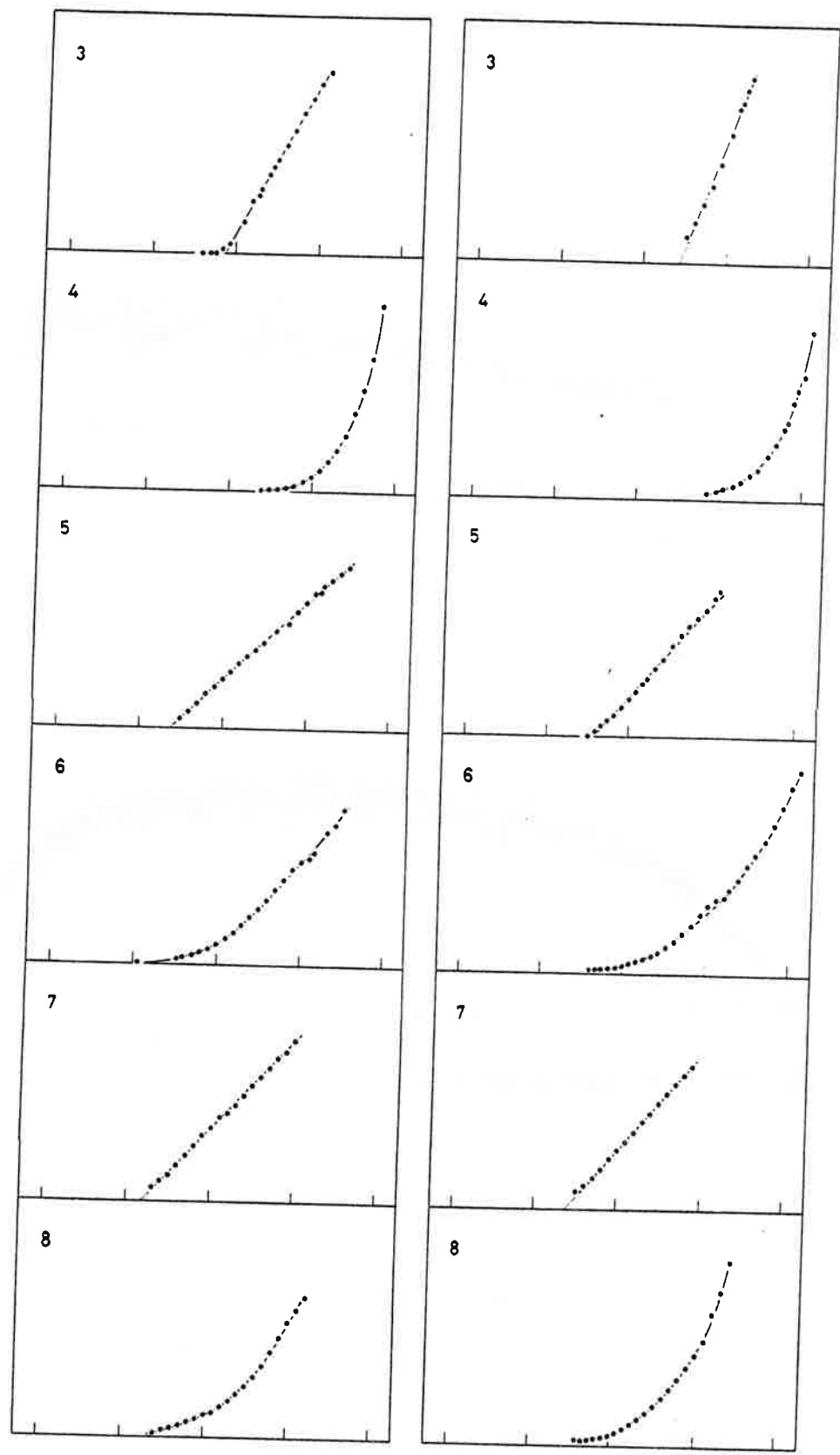


Figure III.8. : Profil du laser à colorant (C540A).



25 000 27 000 29 000 25 000 27 000 29 000

K_n^+

$Na K_{n-1}^+$

ENERGIE (cm^{-1})

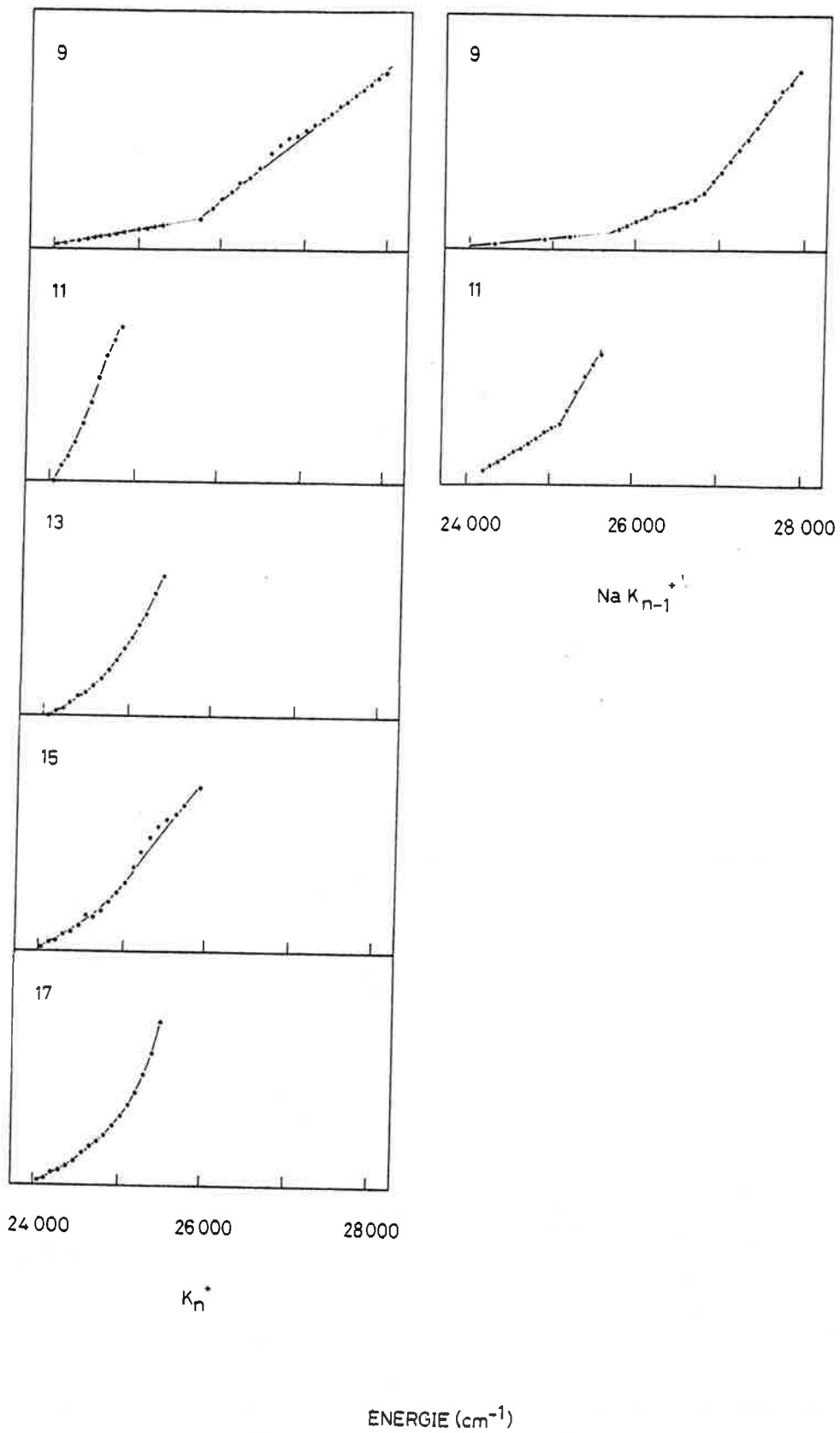


Figure III.9. : Courbes de photoionisation des agrégats K_n , $n \leq 17$ et NaK_{n-1} , $n \leq 11$ à une intensité lumineuse de $5 \cdot 10^{-3} mJ$.

agrégats K_n , $n \leq 17$ et NaK_{n-1} , $n \leq 10$.

Ces sections efficaces de photoionisation présentent trois particularités :

- Contrairement aux courbes de photoionisation de l'atome [8] qui présentent des seuils marqués, les courbes de photoionisation des agrégats X_n montrent une croissance faible avec l'énergie du photon. Ce comportement a été mis en évidence sur tous les agrégats de métaux étudiés jusqu'à présent [2, 3].

- Les formes des courbes de photoionisation de NaK_{n-1} et de K_n sont semblables.

- Pour les agrégats de petites tailles la forme des courbes de photoionisation dépend de la parité du nombre n d'atomes dans l'agrégat : elle est linéaire si n est impair ($n \neq 9$) et présente une courbure lorsque n est pair. Cette particularité s'estompe au delà de $n=13$.

Enfin, les courbes de photoionisation des agrégats NaK_8 , K_9 et NaK_{10} présentent plusieurs parties linéaires, de pente croissant avec l'énergie.

III-2.2. Analyse des formes des courbes de photoionisation

a) Influence des facteurs de Franck et Condon

La photoionisation est un processus très rapide. En très bonne approximation les noyaux restent fixes pendant le processus d'ionisation ; c'est un processus d'ionisation verticale. La géométrie de l'agrégat ionisé X_n^+ est alors identique à la géométrie de l'agrégat neutre X_n . L'agrégat ionisé peut donc avoir une géométrie différente de la géométrie de son état fondamental et être ainsi dans un état d'énergie interne excité. Par photoionisation on peut dès lors passer d'un agrégat neutre dans son état d'énergie interne fondamental à un agrégat ionisé dans un état d'énergie interne excité. Ce phénomène aura un effet sur la courbe de photoionisation de l'agrégat X_n . Il est mathématiquement représenté par des facteurs dits de Franck et Condon qui sont les intégrales de recouvrement de la fonction d'onde nucléaire de l'état d'énergie interne fondamental de l'agrégat neutre X_n avec les fonctions d'onde nucléaires des différents états d'énergie interne excités de l'agrégat ionisé X_n^+ .

L'influence de ces facteurs de Franck et Condon sur les formes des sections efficaces de photoionisation au voisinage des seuils a été largement étudiée pour les molécules diatomiques [9]. En particulier, si les géométries des états fondamentaux des molécules neutre et ionisée X_2 et X_2^+ , qui sont ici les distances d'équilibre entre les deux atomes, pour le neutre et

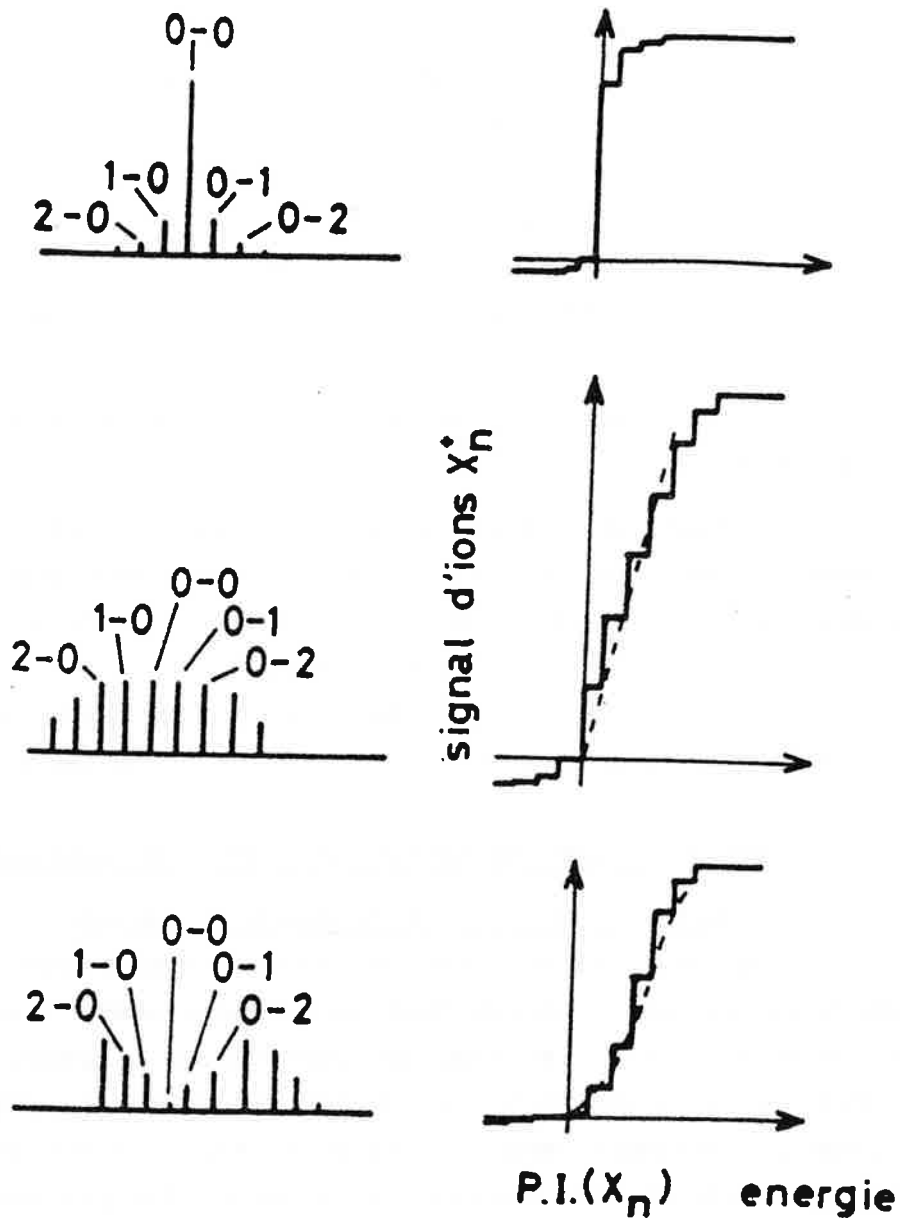


Figure III.10. : Influence des facteurs de Franck et Condon sur la forme de la courbe de photoionisation. La partie gauche indique la valeur du recouvrement de la géométrie de l'état vibrationnel i) du neutre avec l'état vibrationnel j) de l'ion. Les chiffres représentent les différents couples (i,j) . Plus la hauteur du pic 0-0 est grande, plus les deux géométries sont semblables.

l'ion, sont identiques, la section efficace de photoionisation de X_2 a un seuil marqué. Si ces deux géométries sont un peu différentes, la courbe de photoionisation de X_2 a un seuil moins marqué et peut présenter une croissance linéaire avec l'énergie du photon ionisant. Enfin, si les deux géométries sont assez différentes, la courbe de photoionisation présente une courbure dans sa croissance avec l'énergie du photon ionisant (fig. II.10 et réf. 9).

Dans le cas des agrégats d'alcalins, des calculs ab-initio (§ III.3.3) permettent d'obtenir les géométries des agrégats K_4 , K_4^+ , NaK_3 et NaK_3^+ dans leur état fondamental. Ils montrent que la différence entre les géométries de K_4 et K_4^+ est beaucoup moins importante que celle entre les géométries de NaK_3 et NaK_3^+ [10]. La courbe de photoionisation de NaK_3 devrait être plus incurvée que celle de K_4 . Cela n'apparaît pas dans les courbes expérimentales (fig. III.9). Des calculs analogues donnant accès aux géométries des agrégats K_3 et K_3^+ montrent que la différence entre les géométries des agrégats K_4 et K_4^+ est plus faible que celle entre les géométries de K_3 et K_3^+ . La courbe de photoionisation de K_3 devrait être "plus courbée" que celle de K_4 . Or, les courbes de photoionisation mesurées présentent le résultat inverse.

On en déduit que pour les agrégats d'alcalins K_n et NaK_{n-1} , $n \leq 8$ les facteurs de Franck et Condon ne dominent pas les courbes de photoionisation.

b) Influence de la distribution des énergies internes.

Comme le montrent des travaux sur les molécules diatomiques, la distribution des énergies thermiques a aussi une influence sur les formes des courbes de photoionisation [9]. Malheureusement aucune étude expérimentale de l'énergie interne des agrégats de potassium n'a aujourd'hui été réalisée et il nous est impossible d'attribuer avec certitude une des particularités des courbes de photoionisation à la distribution thermique des agrégats. En particulier, si on attribue l'alternance de la forme des courbes de photoionisation avec la parité du nombre d'atomes (§ III-2.1. et fig. III.9) à la distribution des énergies thermiques des agrégats on devrait en conclure que les agrégats à nombre pair d'atomes ont une température différente des agrégats à nombre impair d'atomes ce qui paraît peu vraisemblable.

c) Conclusion

Cette alternance de forme qui a été mise en évidence dans les courbes de section efficaces de photoionisation pour les agrégats d'alcalins de 3 à 8 atomes est indépendante de la nature des atomes d'alcalins qui constituent l'agrégat. Elle ne dépend en fait que de la seule parité du nombre

d'électrons dans l'agrégat et n'a pas aujourd'hui reçu d'interprétation raisonnable.

d) Analyse des formes des courbes de photoionisation de NaK_8 et K_9 . Influence des processus de fragmentation.

Les conditions de fonctionnement du four sont telles que la photoionisation des agrégats K_9 et NaK_8 a été faite en présence des masses plus élevées, jusqu'à une vingtaine d'atomes. Nous ne pouvons donc pas exclure que la fragmentation des masses plus élevées perturbe les courbes de photoionisation directe de ces agrégats. Pour qu'un agrégat X_p se fragmente par ionisation dissociative en X_n^+ , il faut qu'il soit dans la situation où l'énergie du photon est supérieure à la somme $\text{P.I.}(X_p) + \text{De}(X_p \rightarrow X_n^+)$. $\text{De}(X_p \rightarrow X_n^+)$ n'étant pas nulle, dès que $\text{P.I.}(X_p)$ est supérieur au sens large à $\text{P.I.}(X_n)$, le signal X_n^+ aura deux seuils d'apparition : le seuil correspondant à l'ionisation de X_n en X_n^+ ($h\nu = \text{P.I.}(X_n)$) et le seuil correspondant à l'ionisation dissociative de X_p en X_n^+ ($h\nu = \text{P.I.}(X_p) + \text{De}(X_p \rightarrow X_n^+)$). La partie de la courbe de signal X_p^+ comprise entre les énergies $\text{P.I.}(X_n)$ et $\text{P.I.}(X_p) + \text{De}(X_p \rightarrow X_n^+)$ est due à la photoionisation directe de X_n .

Dans le cas des agrégats K_n , les énergies d'apparition des ions K_n^+ , $n \geq 11$, sont supérieures à l'énergie d'apparition de K_9^+ (fig. III.9) ce qui nous place assurément dans la condition où les potentiels d'ionisation des agrégats K_n , $n \geq 11$ sont supérieurs au potentiel d'ionisation de l'agrégat K_9 (§ III-2.3.). Ainsi la partie linéaire la plus basse en énergie de la courbe de photoionisation de K_9 est le résultat de la photoionisation directe de K_9 . L'autre partie est affectée par la fragmentation des masses plus élevées, vraisemblablement celle de K_{11}^+ en K_9^+ et K_2 (chap. IV). Il en va très probablement de même pour NaK_8^+ où l'un des deux seuils d'apparition les plus hauts en énergie serait dû à la fragmentation de NaK_{10}^+ en NaK_8^+ et K_2 (chap. IV).

En conclusion, la linéarité par morceaux des courbes de signal K_9^+ et NaK_8^+ est vraisemblablement due à des effets de fragmentations des plus grosses masses. La partie linéaire la plus basse en énergie est dans cette hypothèse due à la photoionisation directe des agrégats K_9 et NaK_8 .

III-2.3. Energies d'apparition des ions

Dans ce paragraphe, nous discuterons les énergies d'apparition $E.A.(X_n^+)$ des ions X_n^+ qui ne sont, à priori et compte tenu de l'énergie interne non-nulle des agrégats neutres, ni les potentiels d'ionisation adiabatiques ni les potentiels d'ionisation verticaux, seules données disponibles à partir des calculs théoriques (§ III-3.3). Ces énergies d'apparition sont cependant de l'ordre de

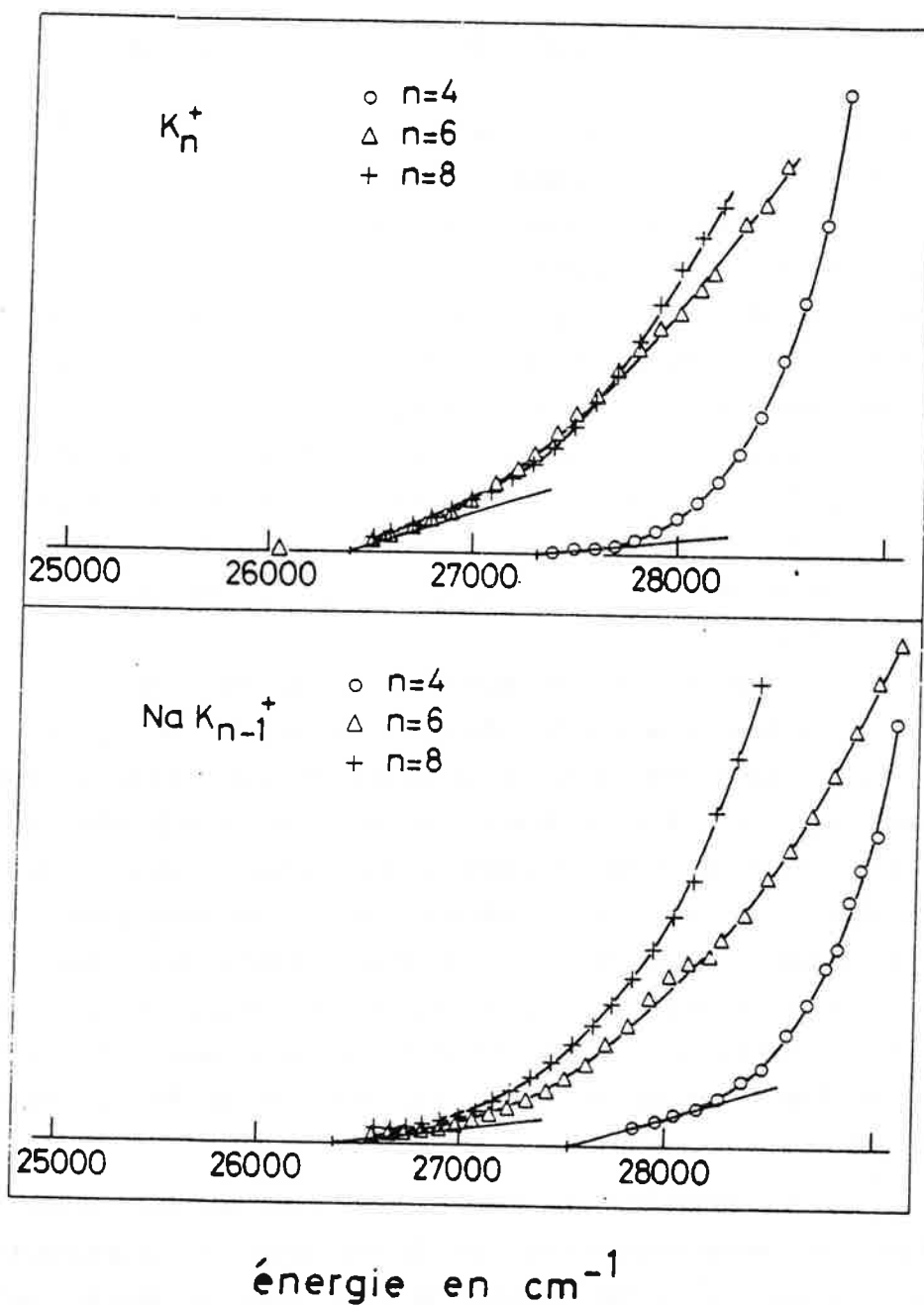


Figure III.11. : Détermination des énergies d'apparition des agrégats K_{2p}^+ et NaK_{2p-1} , $2p \leq 8$ ($8065,45 cm^{-1} = 1eV$).

grandeur de ces potentiels d'ionisation et seront comparées aux potentiels d'ionisation verticaux.

On définit l'énergie d'apparition d'un agrégat ionisé comme l'énergie à laquelle le signal d'ions commence d'apparaître. L'extrapolation qui permet de donner accès à cette énergie n'est simple que dans le cas d'une courbe de photoionisation linéaire. La détermination des énergies d'apparition des ions pairs dont les courbes de photoionisation ne sont pas linéaires est plus difficile. Nous conviendrons de prendre l'intersection de la tangente à la courbe comme il est montré sur la figure III.11. Ces extrapolations donnent les énergies d'apparition regroupées dans le tableau suivant (tabl. III.1) :

Tableau III.1. :
Energies d'apparition des
agrégats homogènes K_n^+
et hétérogènes NaK_{n-1}^+ ,
 $n \leq 17$ en eV.

n	EA(K_n^+)	EA(NaK_{n-1}^+)
3	3,33	3,40
4	3,39	3,42
5	3,27	3,29
6	3,27	3,27
7	3,24	3,27
8	3,27	3,27
9	2,98	2,98
11	2,98	
13	2,98	
15	2,97	
17	2,97	

Ces résultats montrent que le remplacement d'un atome de potassium par un atome de sodium a un effet sur les potentiels d'apparition des petits agrégats. L'énergie d'apparition de l'agrégat NaK_{n-1}^+ est plus élevée que

celle de l'agrégat K_n^+ ce qui se comprend lorsque l'on sait que le potentiel d'ionisation de l'atome de sodium (5,138eV [12]) est supérieur au potentiel d'ionisation de l'atome de potassium (4,339eV [13]) : si entre les agrégats K_n et NaK_{n-1} , la quantité de centres attracteurs auxquels sont soumis les électrons "s" ne change pas, il n'en va pas de même pour la qualité des forces d'attraction puisque la force d'attraction d'un atome de sodium est supérieure à celle d'un atome de potassium. Cette influence de l'atome de sodium diminue lorsque le nombre total d'atomes augmente.

III-3. Comparaison avec les modèles théoriques

Nous comparerons les énergies d'apparition des agrégats K_n^+ aux potentiels d'ionisation calculés dans le cadre des modèles de la sphère métallique [14], du Jellium [15,16] et de Hückel [15] et de la méthode d'interaction de configuration [10,11]. Il nous a paru utile de rappeler à chaque fois les points essentiels de ces modèles et méthodes.

III-3.1. Sphère métallique

L'idée la plus simple que l'on puisse se faire d'un agrégat métallique si on s'intéresse à sa structure électronique est de considérer l'édifice comme une petite sphère de métal. Dans ce modèle classique le rayon R de la sphère équivalente à un agrégat de n atomes est :

$$R = n^{1/3} r_s \quad (4)$$

où r_s est le rayon de chaque atome.

On calcule à l'aide de la méthode des images électrostatiques [17-19] l'énergie qu'il faut fournir à une charge ponctuelle $-e$ pour l'arracher de la surface d'une sphère métallique de rayon R et de charge totale $+e$ et la porter à une distance infinie de cette sphère.

Cette énergie est l'énergie d'ionisation de la sphère : $E.I.(R)$.

L'origine des potentiels étant prise nulle à une distance infinie de la sphère, l'énergie potentielle $\psi^{sph}(r)$ de la charge ponctuelle $-e$ à la distance r du centre de la sphère est [19] :

$$\psi^{sph}(r) = \frac{-e^2 R^3}{2r^2(r^2 - R^2)} - \frac{e^3}{r} \quad (r > R) \quad (5)$$

On effectue le changement de variable suivant où lorsque δ tend vers 0, l'électron s'approche de la surface de la sphère :

$$r = R(1 + \delta) \quad (6)$$

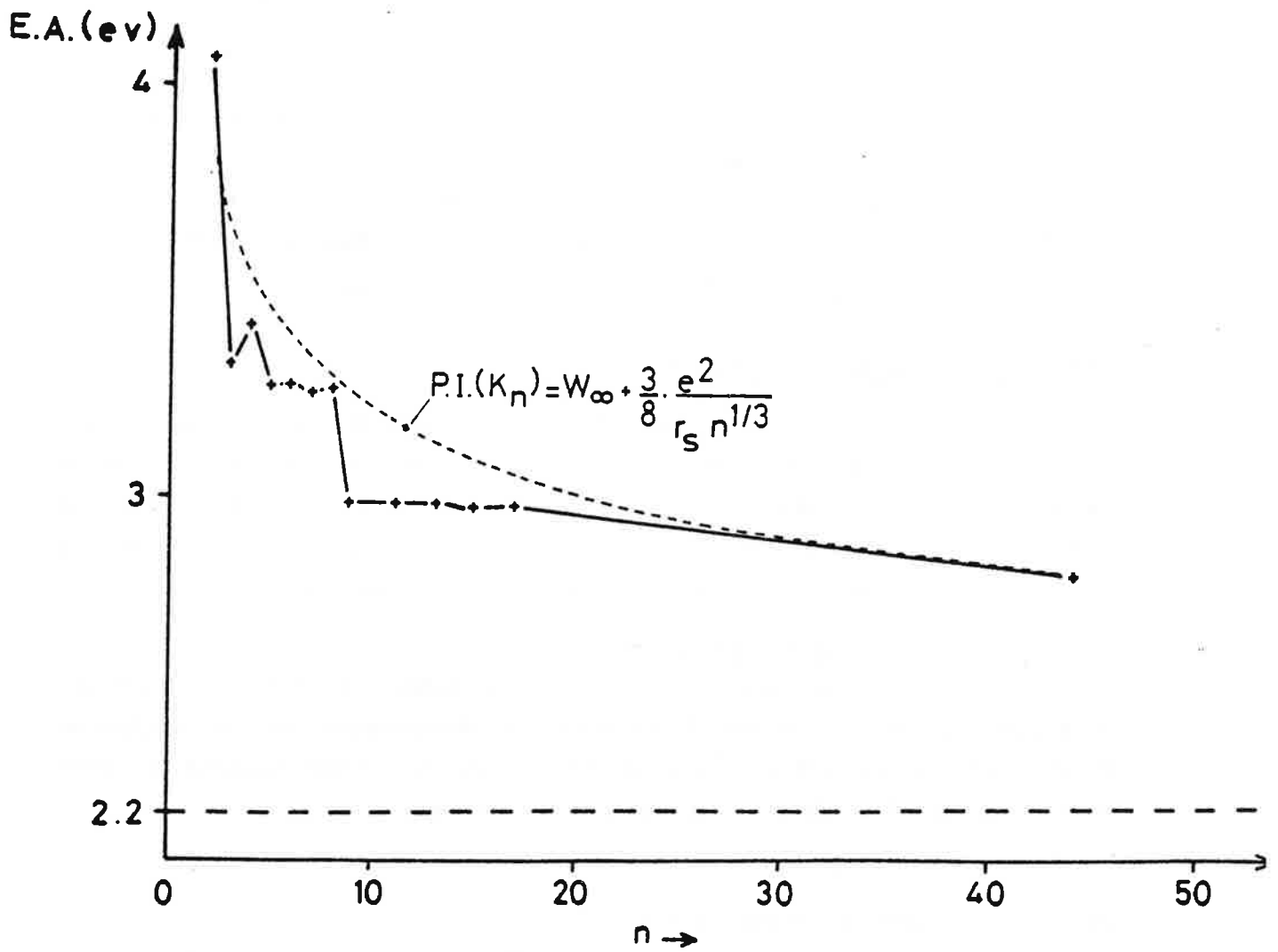


Figure III.12. : Valeurs des énergies d'apparition des agrégats K_n^+ (Tab. III.1) et comparaison avec les valeurs des potentiels d'ionisation des agrégats K_n déduites du modèle de la sphère métallique.

L'énergie potentielle (5) devient alors :

$$\psi^{\text{sph}}(\delta) = \frac{-e^2}{2R(1+\delta)^2((1+\delta)^2-1)} - \frac{e^2}{R(1+\delta)} \quad (7)$$

Cette expression s'écrit encore :

$$\psi^{\text{sph}}(\delta) = \frac{-e^2}{4R\delta} - \frac{e^2}{R} \cdot \frac{3\delta^2+8\delta-3}{4(1+\delta)^2(\delta+2)} \quad (8)$$

L'origine des potentiels étant prise nulle à l'infini, l'énergie E.I.(R) qu'il faut fournir à l'électron pour l'arracher de la surface de la sphère et la porter à une distance infinie est :

$$E.I.(R) = \lim_{\delta \rightarrow 0} (\psi^{\text{sph}}(\delta)) \quad (9)$$

Cela donne encore

$$E.I.(R) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\frac{-e^2}{4R\delta} \right) + \frac{3}{8} \frac{e^2}{R} \quad (10)$$

δR est la distance de l'électron par rapport à la surface de la sphère. δR est en fait la distance de l'électron par rapport à la surface de n'importe quel objet, en particulier d'un plan. Dans ce cas $\frac{-e^2}{4R\delta}$ est l'énergie potentielle d'une charge ponctuelle $-e$ à la distance δR d'un plan métallique [19].

$\lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\frac{-e^2}{4R\delta} \right)$ est dans la même hypothèse de prise de l'origine des potentiels nulle à l'infini, l'énergie d'ionisation d'un plan métallique (ou encore son travail de sortie W_∞). Ainsi :

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\frac{-e^2}{4R\delta} \right) = W_\infty \quad (11)$$

Les relations (10) et (11) donnent pour l'énergie d'ionisation d'une sphère

$$E.I.(R) = W_\infty + \frac{3}{8} \cdot \frac{e^2}{R} \quad (12)$$

Le travail de sortie du potassium est $W_\infty=2,22\text{eV}$ [20]. Le rayon de Wigner-Seitz r_s est : $r_s=2,57\text{\AA}$ [21].

L'énergie d'ionisation d'une goutte métallique de n atomes de potassium est

$$E.I.K(n) = 2,22+2,10 \frac{1}{n^{1/3}}$$

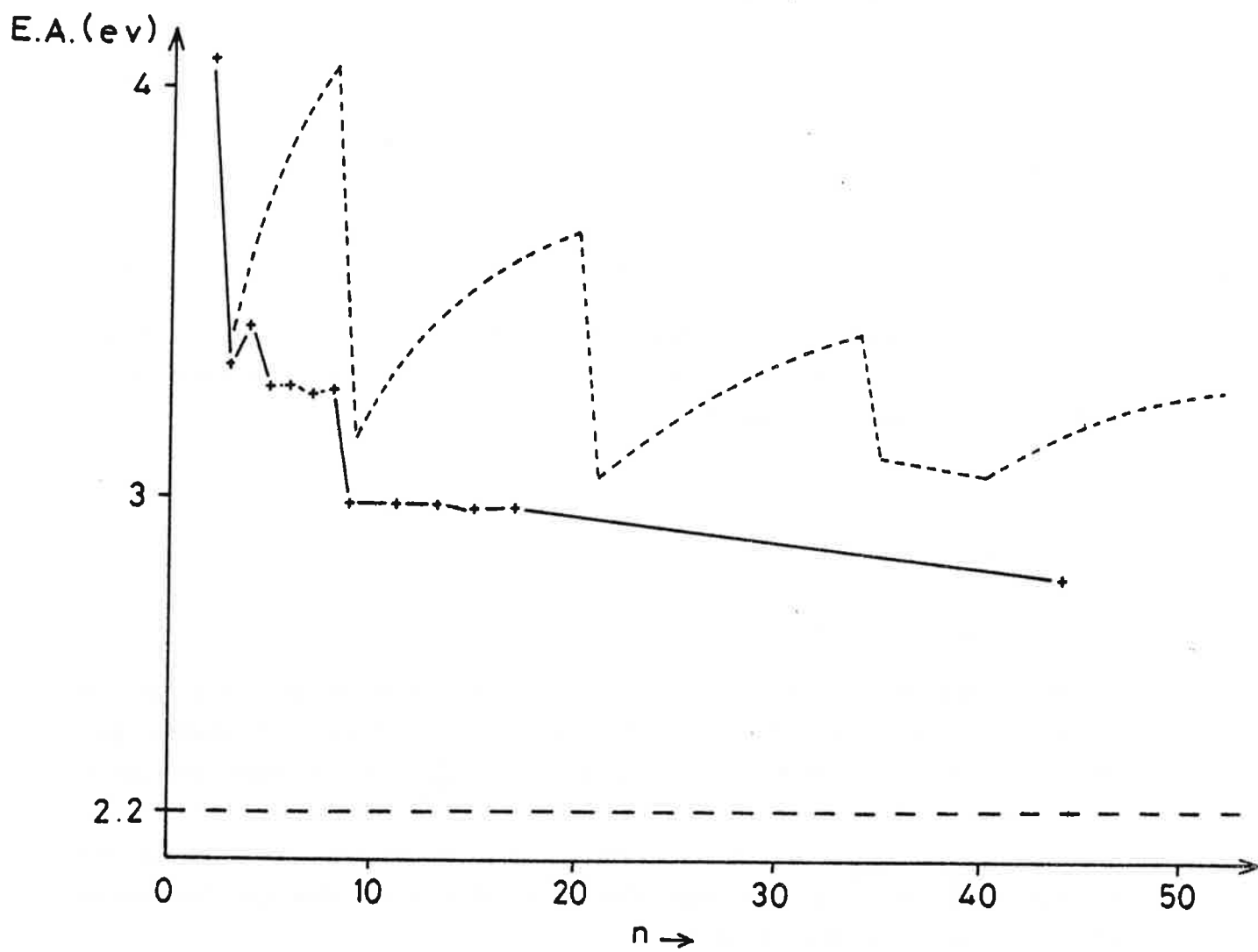


Figure III.13. : Valeurs des énergies d'apparition des agrégats K_n^+ (Tab. III.1) et comparaison avec les valeurs des potentiels d'ionisation des agrégats K_n déduites du modèle du Jellium.

Elle est représentée sur la figure III.12 et comparée aux énergies d'apparition des agrégats K_n^+ , $n \leq 17$.

Les énergies d'apparition présentent une décroissance globale en $n^{-1/3}$ puisqu'elles se situent au voisinage de la courbe $E.I.K(n)$. Le modèle classique de la goutte métallique suppose implicitement une délocalisation des charges dans toute la sphère : c'est la définition même du caractère métallique en électrostatique. Cette décroissance en $n^{-1/3}$ des énergies d'apparition des agrégats suggère une tendance à la délocalisation des électrons même dans les agrégats de très petites tailles. Cette même décroissance globale en $n^{-1/3}$ a été aussi observée pour les potentiels d'ionisation des agrégats de sodium [22] et d'argent [23] qui, comme les agrégats de potassium, sont constitués d'atomes à un électron de valence. Dès que la structure électronique des atomes qui constituent les agrégats est plus complexe, les potentiels d'apparition ne présentent plus une décroissance globale en $n^{-1/3}$ pour les agrégats de petites tailles. C'est le cas des agrégats de mercure [24], de fer [3] et d'aluminium [25].

Ce modèle très simple ne permet pas de rendre compte des irrégularités locales dans l'évolution des énergies d'apparition avec la taille des agrégats.

III-3.2. Jellium

Un modèle qui peut rendre compte de certaines irrégularités locales consiste à traiter le problème quantique d'un gaz d'électrons dans le potentiel à symétrie sphérique d'une distribution à symétrie sphérique de charges positives. C'est le modèle dit du Jellium. Deux types de calculs ont été réalisés. Le premier traite les n électrons de valence de l'agrégat constitué de n atomes alcalins dans un modèle à électrons indépendants dans lequel un électron est soumis au potentiel à symétrie sphérique qui figure l'interaction de cet électron avec les $(n-1)$ autres électrons et les n ions. Le potentiel utilisé est soit un potentiel de Wood-Saxon :

$$U(r) = - \frac{U_0}{1 + \exp\left(\frac{r-R}{\epsilon}\right)} \quad (13)$$

soit un potentiel en puits carré [15]. $R = r_s n^{1/3}$ est le rayon de la distribution continue des n charges positives de densité $\rho = 3 \cdot (4\pi r_s)^{-3}$. Dans un second calcul, les n électrons sont soumis au potentiel à symétrie sphérique de la distribution de charges positives des ions et la répulsion électrostatique des n électrons est prise en compte ainsi que les énergies d'échange et de

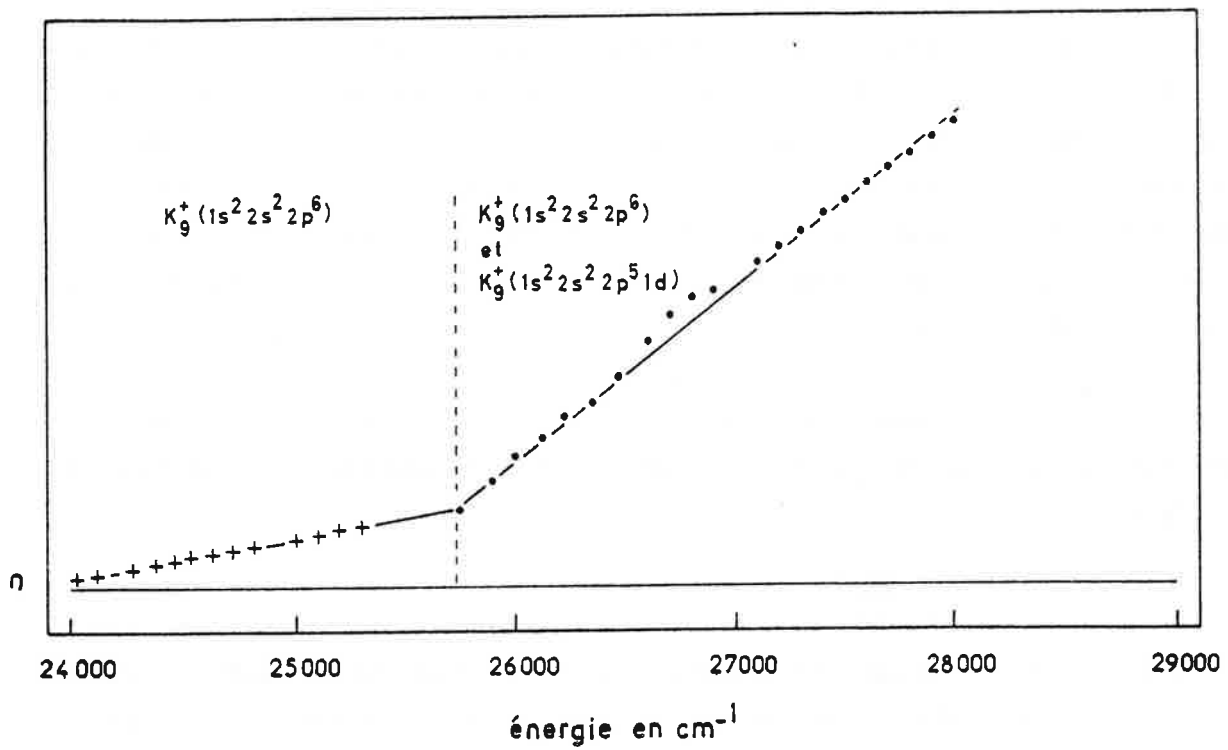


Figure III.14. : Courbe de photoionisation de K_9^+ . Le second seuil correspond dans le modèle du Jellium à la possibilité d'une ionisation par arrachement d'un électron 1p.

corrélation au travers d'un opérateur d'échange et de corrélation [16]. Le traitement est effectué dans le cadre de l'approximation de la densité locale [26].

Ce modèle prédit une structure électronique en couches dans l'ordre suivant : 1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p pour les premières couches. Ici, 1p signifie l'état d'énergie la plus basse avec $l=1$. De même, 1d signifie l'état d'énergie la plus basse avec $l=2$. Les couches complètes correspondent aux agrégats K_2 , K_8 , K_{18} , K_{20} , K_{34} , K_{40} . Ce modèle prédit une stabilité des agrégats évoluant en "dent de scie" en fonction de leur taille. Un saut dans leur stabilité se manifeste à chaque fermeture de couche. C'est ainsi que le modèle du Jellium permet de rendre compte des intensités relatives des agrégats dans les spectres de masse (Fig. II.8, Chap. II). Les valeurs des potentiels d'ionisation déduites de ce modèle présentent une dépendance similaire en fonction de la taille de l'agrégat. Ainsi une différence marquée est prévue entre les potentiels d'ionisation de K_8 qui dans ce modèle a pour structure électronique $1s^2 1p^6$ et de K_9 dont la structure électronique est $1s^2 1p^6 1d^1$. La différence mesurée expérimentalement entre les énergies d'apparition de K_8^+ et K_9^+ a une amplitude beaucoup plus faible (fig. III.13) que ne le prévoit le calcul. L'écart entre les calculs et les résultats expérimentaux provient pour une part importante du fait que les géométries de ces petits agrégats ne peuvent pas être approximées par des sphères. Un meilleur accord est obtenu à partir de formes ellipsoïdales [27].

Enfin, ce modèle permet de donner une autre interprétation de la courbe de photoionisation de K_9 . Dans ce modèle la partie linéaire la plus basse en énergie de la courbe de photoionisation de l'agrégat K_9 qui a la structure électronique $1s^2 1p^6 1d^1$ correspondrait à l'ionisation par arrachement de l'électron de la couche la plus externe 1d tandis que la partie linéaire à haute énergie correspondrait à l'ionisation par arrachement soit de l'électron 1d soit de l'un des six électrons 1p. La largeur de la partie linéaire la plus basse en énergie mesurerait la différence d'énergie entre les couches 1p et 1d (fig. III.14).

La discussion des valeurs des énergies d'apparition à la lumière des modèles simples de la goutte liquide et du Jellium a permis de dégager des comportements "métalliques" des agrégats au regard des propriétés du métal massif. La discussion dans le cadre des méthodes de la chimie quantique, si elle fait perdre de vue la comparaison entre les petits agrégats et le solide massif, permet de mettre à jour des propriétés plus typiquement moléculaires de ces édifices de quelques atomes à quelques dizaines d'atomes.

III - 3.3. Méthodes de chimie quantique

Les méthodes que l'on présente très brièvement ici se placent dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer qui consiste à admettre que le mouvement des noyaux est négligeable par rapport à celui des électrons. Il s'agit alors de résoudre le problème aux valeurs propres de l'hamiltonien purement électronique pour une géométrie donnée. Les coordonnées des noyaux sont dans ce cadre des paramètres pour l'hamiltonien électronique. Ce problème peut être résolu à différents niveaux d'approximation, soit de façon empirique (on injecte dans la procédure des données expérimentales) soit de façon ab-initio (toute donnée est dérivée d'un calcul purement théorique).

III - 3.3.1. Méthode semi-empirique de Hückel

La méthode de Hückel fournit la plus simple et une des plus anciennes [28] descriptions quantiques d'une liaison moléculaire. Sa simplicité réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de connaître la forme analytique de l'hamiltonien H du système ; il n'est pas écrit et n'est ainsi pas explicitement traité. Cette méthode se réduit à trouver les valeurs propres et les vecteurs propres d'une matrice carrée H d'ordre n où n est le nombre d'électrons qui participent aux liaisons entre les atomes de l'agrégat. Dans le cas des agrégats d'alcalins, le nombre d'électrons est égal au nombre des atomes dans l'agrégat. Les éléments de la matrice H sont :

$$H_{ii} = \langle i | H | i \rangle = \alpha$$

et
$$H_{ij} = \langle i | H | j \rangle = \begin{cases} -\beta & \text{si l'atome } i \text{ est lié à l'atome } j \\ 0 & \text{dans le cas où les atomes ne sont pas liés.} \end{cases}$$

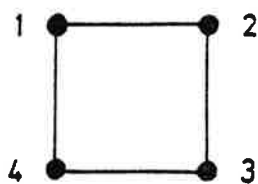
α est le paramètre de Coulomb et représente l'énergie de l'électron dans l'orbitale atomique $|i\rangle$ de l'atome i , β est le paramètre d'échange et représente l'énergie nécessaire à l'électron pour passer de l'orbitale atomique $|i\rangle$ de l'atome i à l'orbitale atomique $|j\rangle$ de l'atome j [29]. Dans le cas des agrégats d'alcalins ces orbitales atomiques sont simplement les orbitales de valence s des atomes d'alcalins. Lorsque tous les atomes de l'agrégat sont identiques, on choisit de diagonaliser la matrice $H' = \frac{1}{\beta} (H - \alpha I)$. La relation entre les valeurs propres λ et λ' des matrices H et H' est $\lambda = (\lambda' + \alpha)\beta$. Les éléments de la matrice H' sont :

$$H'_{ii} = 0$$

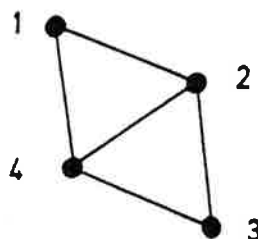
et $H'_{ij} = \begin{cases} -1 & \text{si les atomes } i \text{ et } j \text{ sont liés} \\ 0 & \text{si les atomes } i \text{ et } j \text{ ne sont pas liés.} \end{cases}$

En terme de géométrie, $H'_{ij} = -1$ lorsque les atomes i et j sont des plus proches voisins.

A titre d'exemple nous donnons les deux matrices correspondant à deux géométries possibles d'un tétramère



$$H': \begin{matrix} & | 1 \rangle & | 2 \rangle & | 3 \rangle & | 4 \rangle \\ \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \end{matrix}$$



$$H': \begin{matrix} & | 1 \rangle & | 2 \rangle & | 3 \rangle & | 4 \rangle \\ \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & -1 & 0 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

Un grand nombre de géométries sont possibles pour un agrégat de n atomes. Y. Wang et al. [30] citent le nombre de 11716571 géométries différentes pour un agrégat de 10 atomes et par suite autant de matrices H' différentes à diagonaliser. La matrice qui donne l'énergie la plus basse est associée à la géométrie de l'état fondamental de l'agrégat. Ce calcul mené pour les agrégats neutres et pour les agrégats ionisés correspondants donne les énergies absolues dont on déduit les énergies de dissociation (chap. III). Ces calculs ont été menés par D. M. Lindsay et al. [31,32] sur les agrégats homogènes de potassium et de sodium ayant jusqu'à quatorze atomes. Dans ce cas l'ajustement du paramètre β est fait sur l'énergie expérimentale de dissociation des dimères. Les énergies absolues que nous utiliserons par la suite sont rassemblées dans les tableaux suivants (Tab. III.2 et III.3).

Tableau III.2. Energies absolues $-E_n$ et $-E_n^+$ des agrégats K_n et K_n^+ , $n \leq 14$, en eV [32].

n	$-E_n$	$-E_n^+$
1	4,34	0
2	9,22	5,03
3	13,83	10,39
4	18,74	15,15
5	23,70	20,20
6	28,57	25,06
7	33,38	30,22
8	38,54	35,10
9	43,28	40,39
10	48,17	45,14
11	52,93	50,07
12	57,92	54,83
13	62,90	59,73
14	67,89	64,64

Tableau III.3. Energies absolues $-E_n$ et $-E_n^+$ des agrégats Na_n et Na_n^+ , $n \leq 14$, en eV [32].

n	$-E_n$	$-E_n^+$
1	5,14	0
2	11,04	6,01
3	16,56	12,53
4	22,51	18,25
5	28,22	24,31
6	34,40	30,21
7	40,20	36,49
8	46,50	42,39
9	52,21	48,84
10	58,11	54,56
11	63,85	60,53
12	69,89	66,24
13	75,94	72,17
14	82,00	78,25

III - 3.3.2. Calculs ab-initio : interaction de configuration

Dans la méthode utilisée pour les agrégats d'alcalins [10,11], l'équation de Hartree-Fock correspondant à l'hamiltonien électronique des électrons "s" est résolue en tenant compte de l'interaction entre les électrons de valence "s" et les électrons de coeur par l'intermédiaire d'un pseudopotentiel. La fonction d'onde des électrons "s", $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$, d'un agrégat de n atomes d'alcalins est explicitée sous la forme d'une somme de produits de n fonctions $\psi_i(\vec{r}_j)$ ne dépendant que des coordonnées d'un électron. La fonction d'onde antisymétrisée est en fait le développement d'un déterminant :

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \det(\psi_i(\vec{r}_j))$$

construit avec les n fonctions $\psi_i(\vec{r}_j)$ les plus basses en énergie. Cette fonction d'onde est un bon représentant de l'état fondamental. La méthode d'interaction de configuration qui prend en compte l'énergie de corrélation électronique consiste à développer la fonction d'onde sur une base de déterminants dont certaines des fonctions $\psi_i(\vec{r}_j)$ ne sont pas les plus basses en énergie. Pour une géométrie donnée de l'agrégat, la résolution de l'équation de Schrödinger fournit l'énergie associée à cette géométrie. Trouver la géométrie de l'état fondamental consiste à chercher la géométrie correspondant à l'énergie minimale. Ce type de calculs a été mené à bien sur les agrégats de lithium [33] et sur les agrégats homogènes et hétérogènes de sodium et de potassium aussi bien neutres que ionisés. Les valeurs des énergies absolues et des potentiels d'ionisation verticaux de ces agrégats de sodium et de potassium homogènes calculés par D. Pavolini et F. Spiegelmann [10,11] sont donnés dans les tableaux suivants (Tab. III.4 et III.5).

Tableau III.4. Energies absolues $-E_n$ et $-E_n^+$ des agrégats K_n et K_n^+ et potentiels d'ionisation verticaux en eV, $n \leq 6$ [10].

n	$-E_n$	$-E_n^+$	P.I. _v (K_n)
1	4,34	0	4,34
2	9,19	5,07	4,18
3	13,72	10,42	3,36
4	18,73	15,11	3,64
5	23,50	20,22	3,44
6	28,69	25,13	3,79

Tableau III.5. Energies absolues $-E_n$ et $-E_n^+$ des agrégats Na_n et Na_n^+ et potentiels d'ionisation verticaux en eV, $n \leq 6$ [10].

n	$-E_n$	$-E_n^+$	P.I. _v (Na_n)
1	5,14	0	5,14
2	10,98	6,09	5,02
3	16,37	12,52	4,01
4	22,32	18,02	4,26
5	28,05	24,16	4,17
6	34,13	29,94	4,43

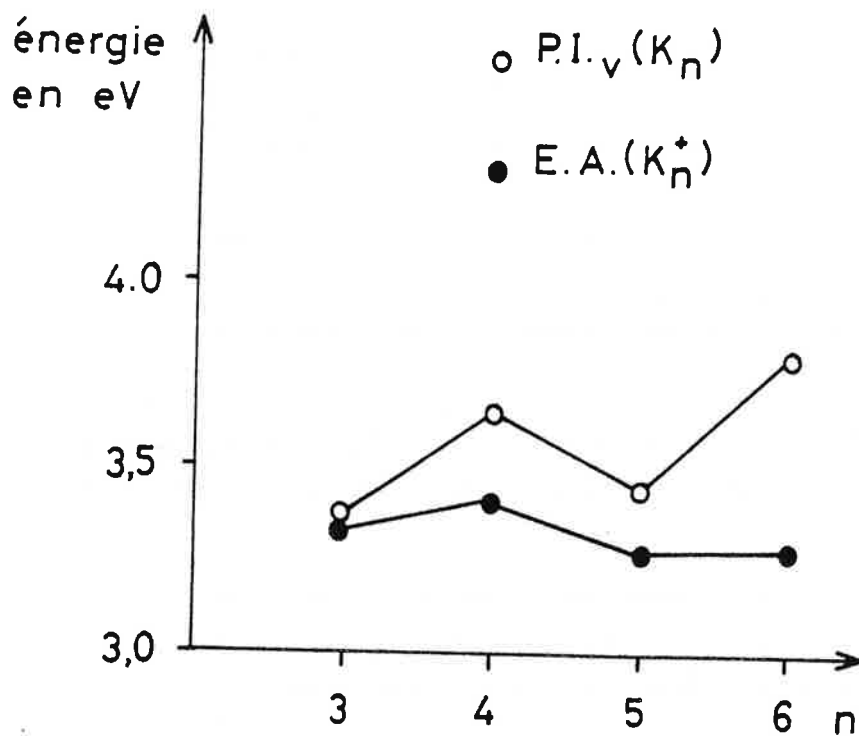


Figure III.15. : Valeurs des énergies d'apparition des agrégats K_n^+ (Tab. III.1) et comparaison avec les valeurs des potentiels d'ionisation verticaux des agrégats K_n calculées par D. Pavolini et F. Speigelmann [10].

III - 3.3.3. Comparaisons des résultats expérimentaux et théoriques

Nous rappelons que la photoionisation est un processus très rapide: les noyaux restent immobiles dans le processus d'arrachement de l'électron. L'ion a alors la même géométrie que le neutre. L'énergie d'apparition de l'agrégat X_n^+ obtenu par photoionisation de l'agrégat X_n est donc à comparer avec le potentiel d'ionisation vertical. Les potentiels d'ionisation verticaux calculés par la méthode de Hückel sont très similaires aux potentiels d'ionisation déterminés dans le cadre du modèle du Jellium [31]. Nous avons déjà relevé les accords qualitatifs et les désaccords quantitatifs de ces valeurs théoriques avec les valeurs expérimentales (§ III-3.2.).

Les potentiels d'ionisation calculés dans le cadre des méthodes ab-initio [10] présentent le meilleur accord avec les énergies d'apparition, parmi tous les ensembles de valeurs théoriques disponibles. Un désaccord de quelques dixièmes d'eV subsiste (fig III.15 et Tab. III.6.)

Tableau III.6. Différences entre $P.I.v(K_n)$ [11] et $EA(K_n^+)$ (tableau III.1.), $n \leq 6$.

n	P.I.v - EA
3	0,03
4	0,24
5	0,17
6	0,55

Ce léger désaccord peut s'expliquer par l'influence de l'énergie interne de l'agrégat neutre correspondant à une température non-nulle après sa formation. Dans ce cas la photoionisation s'effectue à partir de l'état "vibrationnellement excité" suivant le schéma (Fig. III.16).

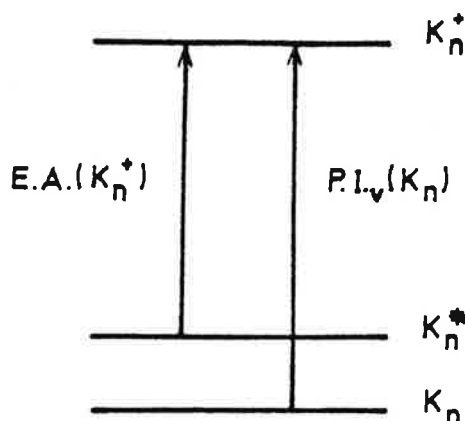


Figure III.16. : Schéma des niveaux correspondant à la photoionisation de l'agrégat K_n^* chaud.

La différence

$$P.I._v(X_n) - E.A.(X_n^+)$$

fournit la valeur de l'énergie interne de l'agrégat X_n . Elle serait de 0,24 eV pour K_4 , 0,17 eV pour K_5 et 0,55 eV pour K_6 . Elle correspondrait à des températures de 460°K pour K_4 , 220°K pour K_5 et 530°K pour K_6 . Ici la température est définie comme étant l'énergie interne divisée par k fois le nombre de degrés de liberté, k étant la constante de Boltzman. Ces valeurs sont de l'ordre de celles communément admises [34]. Cela confirme la difficulté à interpréter les courbes de photoionisation simplement par des effets de géométrie. A ces températures, les états d'énergie interne excités correspondant à différentes géométries sont peuplés. A titre d'exemple, les deux géométries les plus basses de l'agrégat NaK_3 sont séparées de moins de 0,015 eV [35]. Dès lors la photoionisation d'un ensemble d'agrégats d'alcalins de masse déterminée concerne différentes géométries de cet agrégat. La courbe de photoionisation associée aux agrégats d'une masse donnée n'est pas simplement associée à deux géométries bien définies (celle du neutre et celle de l'ion) mais est la somme des contributions associées aux multiples isomères présents dans le jet.

III - 4. Conclusion

Les expériences de photoionisation que nous avons menées sur les agrégats d'alcalins montrent que les potentiels d'ionisation décroissent globalement lorsque la taille de l'agrégat augmente. Cette évolution similaire à celle d'une sphère métallique suggère une délocalisation des électrons de valence dès les petites tailles. Les anomalies locales observées sur les potentiels d'ionisation mettent en évidence une structure en couche des électrons de valence. Enfin la comparaison entre nos expériences de photoionisation avec des études théoriques de chimie quantique révèle que pour une taille d'agrégat donnée différentes géométries coexistent dans le jet rendant ainsi difficile l'interprétation des courbes de photoionisation.

REFERENCES

- [1] A. Herrmann, S. Leutwyler, E. Schumacher and L. Wöste ;
Helv. Chim. Acta 61, 453 (1978).
- [2] K. I. Petersen, P. D. Dao, R. W. Farley and A. W. Castleman Jr ;
J. Chem. Phys. 80, 1780 (1980).
- [3] E. A. Rohlfing, D. M. Cox and A. Kaldor ;
Chem. Phys. Letters 99, 161 (1983).
- [4] C. Bréchnignac and Ph. Cahuzac ;
Chem. Phys. Letters 117, 365 (1985).
- [5] M. Broyer, J. Chevalere, G. Delacretaz, P. Fayet and L. Wöste ;
Chem. Phys. Letters 114, 477 (1985).
- [6] C. Bréchnignac, M. Broyer, Ph. Cahuzac, G. Delacretaz, P. Labastie et
L. Wöste ;
Chem. Phys. letters 117, 365 (1985).
- [7] W. A. Saunders, K. Clemenger, W. A. de Heer and W. D. Knight ;
Phys. Rev. B 32, 1366 (1985).
- [8] W. Sandner, T. F. Gallagher, K. A. Safinya and F. Gounand ;
Phys. Rev. A 23, 2732 (1981).
- [9] P. M. Guyon et J. Bervowitz ;
J. Chem. Phys. 54, 1814 (1971).
- [10] D. Pavolini et F. Spiegelmann ;
à paraître.
- [11] D. Pavolini et F. Spiegelmann ;
J. Chem. Phys. 87, 2854 (1987).

- [12] C. E. Moore ;
Atomic Energy Levels, NBS 467, 89 (1947).
- [13] Ibid., p. 227.
- [14] D. M. Wood ;
Phys. Rev. Lett. 46, 749 (1981).
- [15] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen ;
Phys. Rev. Letters 52, 2141 (1984).
- [16] W. Ekardt ;
Phys. Rev. B 29, 1558 (1984).
- [17] P. Lorain et D. Corson ;
Electromagnetic fields and waves, ed. W. H. Freeman et Cie, p. 144.
- [18] J. D. Jackson ;
Classical Electrodynamics, ed. Wiley p. 59 (1975).
- [19] L. Landau et E. M. Lifshitz ;
Electrodynamique des milieux continus, ed. M. I. R. p. 19 ().
- [20] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin ;
Solid State Physics, ed. HRWC p. 364 (1981).
- [21] Ibid., p. 5.
- [22] M. M. Kappes, M. Schär, P. Radi et E. Schumacher ;
J. Chem. Phys. 84, 1863 (1986).
- [23] S. Sugano ; communication privée.

- [24] A. Hoareau, B. Cabaud, P. Mélinon ;
Surf. Sci. 106, 195 (1981).
K. Rademann, B. Kaiser, U. Even and F. Hensel ;
Phys. Rev. Lett. 59, 2319 (1987).
- [25] M. F. Jarrold, J. E. Bowers, J. S. Kraus ;
J. Chem. Phys. 86, 3876 (1987).
- [26] H. Hohenberg et W. Kohn ;
Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [27] W. Ekardt ;
à paraître.
- [28] L. Salem ;
The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, ed. W.A. Benjamin
(1986) p. 7.
- [29] Ibid. p. 13.
- [30] Y. Wang, T. F. George, D. M. Lindsay, A. C. Beri ;
J. Chem. Phys. 86, 3500 (1987).
- [31] D. M. Lindsay, Y. Wang, T. F. George ;
J. Chem. Phys. 86, 3500 (1987).
- [32] D. M. Lindsay ;
Communication privée.
- [33] I. Boustani, W. Perverstorf, P. Fantucci, V. Bonacié-Koutecky,
J. Koutecky ;
Phys. Rev. B. 35, 9437 (1987).

[34] M. F. Kappes, M. Schär et E. Schumacher ;
à paraître.

[35] D. Pavolini et F. Spiegelmann ;
Communication privée.

IV - STABILITE DES AGREGATS IONISES

La précédente expérience de spectroscopie de photoionisation des agrégats d'alcalins a permis de sonder directement les électrons de valence de ces agrégats.

Un agrégat de n atomes d'alcalins est un ensemble de n ions, correspondant aux noyaux entourés des électrons de coeur de ces atomes, et des n électrons de valence. La topologie du nuage électronique et l'énergie cinétique des électrons gouvernent la cohésion de l'ensemble. Cette cohésion a une limite. Si un ou plusieurs ions ont une énergie cinétique importante (l'énergie interne de l'agrégat n'est pas nulle) l'agrégat peut se fragmenter.

Les expériences présentées dans ce chapitre concernent la photodissociation des agrégats. Les électrons de valence sont excités soit lors de l'ionisation soit après. Il en résulte un transfert d'excitation entre le cortège électronique et les ions, suivi de la dissociation partielle ou totale de l'édifice. De telles expériences renseignent sur les énergies de liaison des agrégats, et donnent accès aux canaux et à la dynamique de fragmentation. Elles permettent en outre de sonder indirectement les électrons de valence et en particulier d'obtenir les sections efficaces de photoabsorption. Ces études sont faites sur des agrégats d'alcalins sélectionnés en masse et leurs résultats seront comparés à de récents calculs de chimie quantique.

IV - 1. Dissociation unimoléculaire des agrégats photoionisés

IV - 1.1. Conditions expérimentales

Au paragraphe III -1.1., nous avons montré qu'il est possible de trouver un agrégat X_n de n atomes tel que

$$h\nu > P.I.(X_n) + D_e(X_n^+) \quad (1)$$

où $h\nu$ est l'énergie du photon ionisant. Dans ce cas, l'agrégat X_n peut se dissocier, après son ionisation. C'est le processus d'ionisation dissociative lorsque la dissociation est simultanée à l'éjection de l'électron. C'est la dissociation unimoléculaire de l'agrégat X_n^+ lorsque la dissociation intervient après l'ionisation.

Dans ce cas la durée de vie de l'agrégat ionisé peut être longue (jusqu'à quelques dizaines de μs). Elle dépend de l'excès d'énergie déposée dans l'agrégat au cours de l'ionisation. Dans la suite nous nous intéresserons à la dissociation unimoléculaire des agrégats ionisés au voisinage de leurs seuils de dissociation.

Les agrégats neutres de potassium et de sodium sont photoionisés à l'aide de photons d'énergie 3.68 eV et 4.68 eV respectivement. D'après les calculs de chimie quantique, le plus petit agrégat de potassium pour lequel la condition (1) est vérifiée, lorsque $h\nu$ est égal à 3,68 eV, est K_{10} [1]. Cela signifie que les agrégats neutres K_n , $n \leq 9$, photoionisés à l'aide de photons d'énergie 3,68 eV, devraient produire des agrégats K_n^+ stables. Nous avons cependant vu au chapitre III (§3.3.3.) que les agrégats d'alcalins produits lors de la détente adiabatique d'une vapeur atomique n'ont pas une énergie interne nulle. Elle est évaluée à quelques dixièmes d'électron-volt : de 0,03 eV pour K_3 à 0,55 eV pour K_6 . Pour déterminer alors si un agrégat K_n^+ peut se dissocier on doit comparer la somme de l'énergie interne de l'agrégat K_n et de l'énergie $h\nu$ du photon ionisant à la somme $P.I.(K_n) + De(K_n^+)$ (Fig. IV.1)

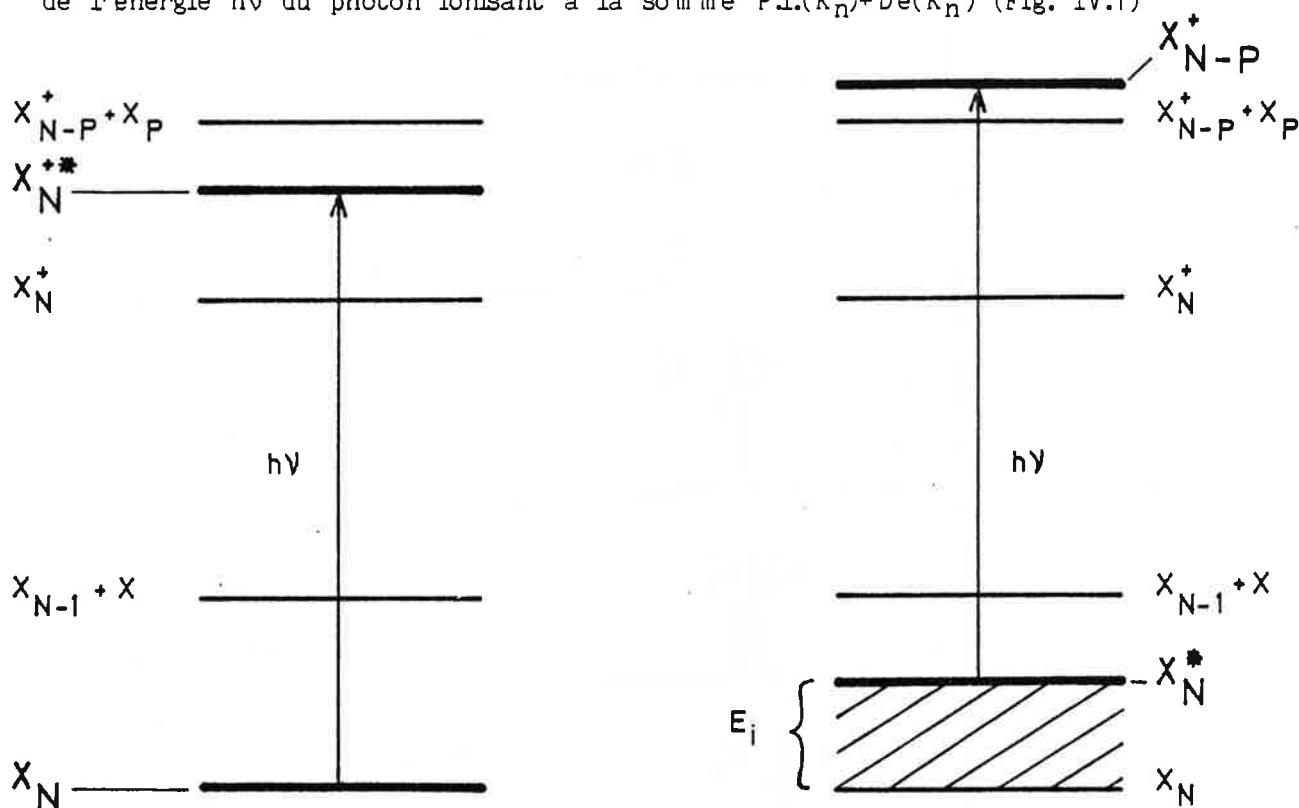


Figure IV.1. : Schéma des niveaux d'énergie correspondant aux conditions (1) et (2).

La dissociation unimoléculaire de X_n^+ aura lieu lorsque la condition :

$$h\nu + E_i > P.I.(X_n) + De(X_n^+) \quad (2)$$

sera vérifiée. D'après les résultats obtenus lors des expériences de photoionisation (Chap. III) nous pouvons montrer qu'il existe des agrégats K_n , $n \geq 4$ dont l'énergie interne est suffisante pour qu'ils produisent par photoionisation à

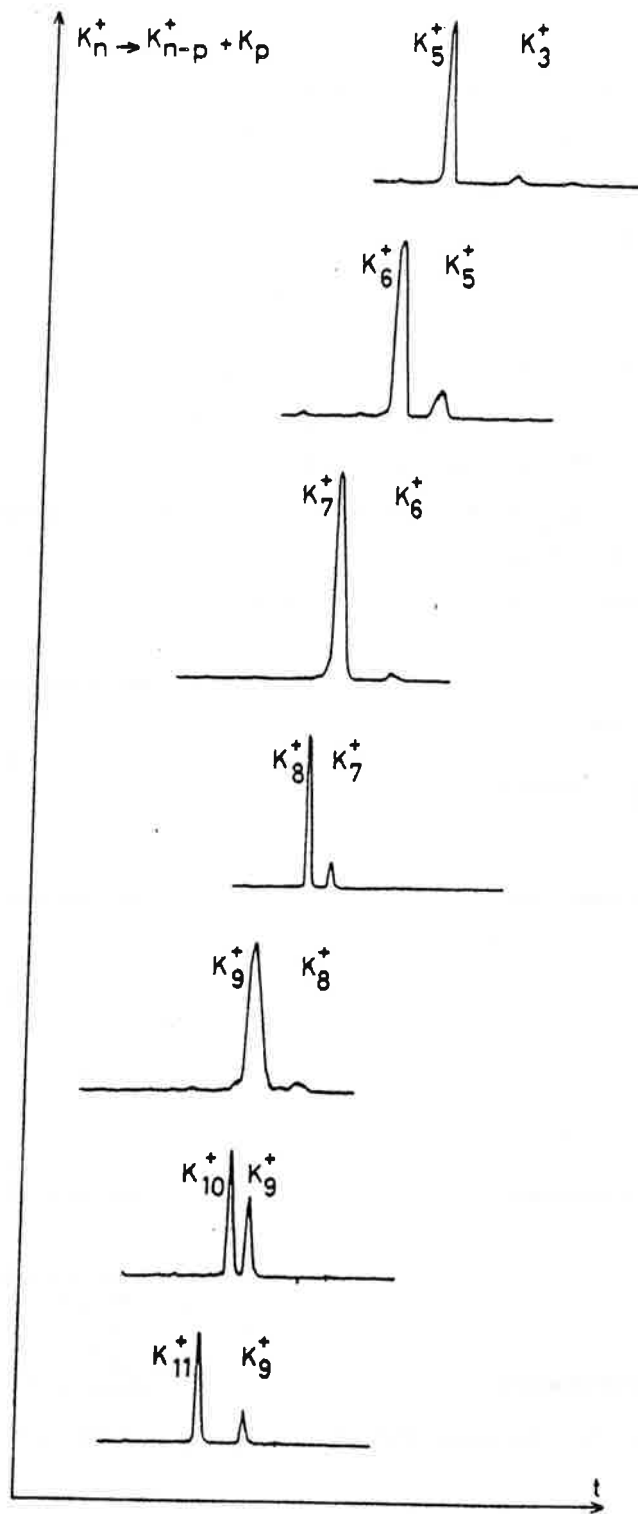


Figure IV.2. : Dissociation unimoléculaire des agrégats K_n^+ , $5 \leq n \leq 11$.
 U_{acc} : 3000V, U_{fr} : 1500V.

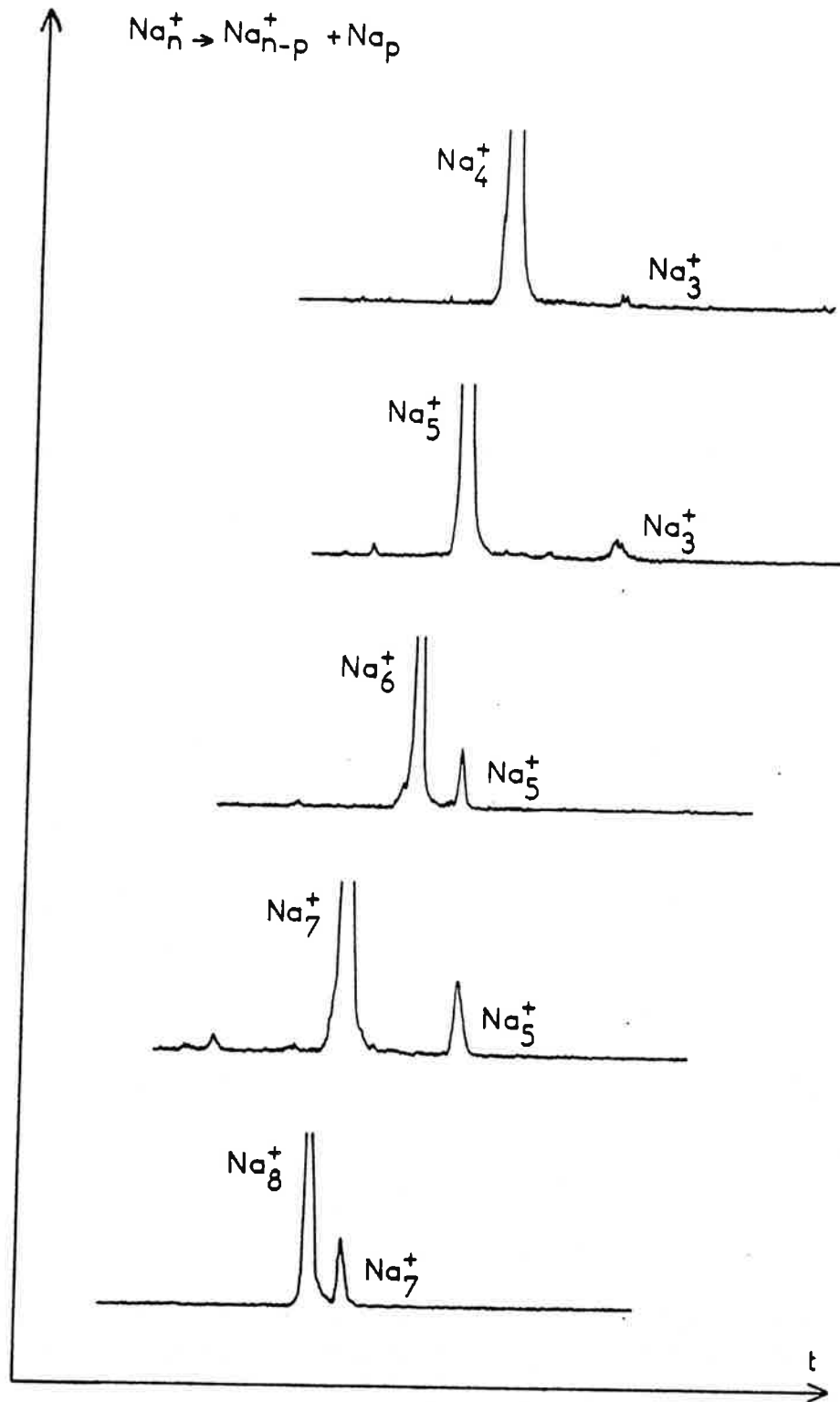


Figure IV.3. : Dissociation unimoléculaire des agrégats Na_n^+ , $4 \leq n \leq 8$.
 $U_{\text{acc}} : 3000\text{V}$, $U_{\text{fr}} : 1500\text{V}$. Le taux de dissociation des agrégats de sodium est plus faible que celui des agrégats de potassium.

l'aide de photons d'énergie 3,68 eV des agrégats K_n^+ susceptibles de se dissocier. En revanche dans les mêmes conditions de photoionisation, K_3^+ ne peut pas se dissocier. En effet $P.I.(K_3)+De(K_3^+) = 4,31\text{eV}$ [2]. L'agrégat neutre K_3 devrait avoir une énergie interne $4,31\text{eV}-3,68\text{eV}=0,63\text{eV}$ pour permettre à K_3^+ de se dissocier. Or l'énergie de dissociation de l'agrégat neutre K_3 est 0,22eV [2] qui est aussi la limite supérieure de l'énergie interne d'un agrégat neutre K_3 stable. Le même type d'analyse effectué sur la photoionisation des agrégats de sodium à l'aide de photons d'énergie 4,68eV conduit aux mêmes conclusions. Il est possible de trouver des agrégats Na_n^+ , $n \geq 4$ stables dont l'énergie interne est suffisante pour produire des agrégats ionisés Na_n^+ métastables et susceptibles de se dissocier. Ce n'est en revanche pas le cas pour les agrégats neutres Na_3 et aucun agrégat ionisé Na_3^+ ne pourra se dissocier unimoléculairement dans ces conditions expérimentales.

IV - 1.2. Résultats expérimentaux - Canaux de dissociation

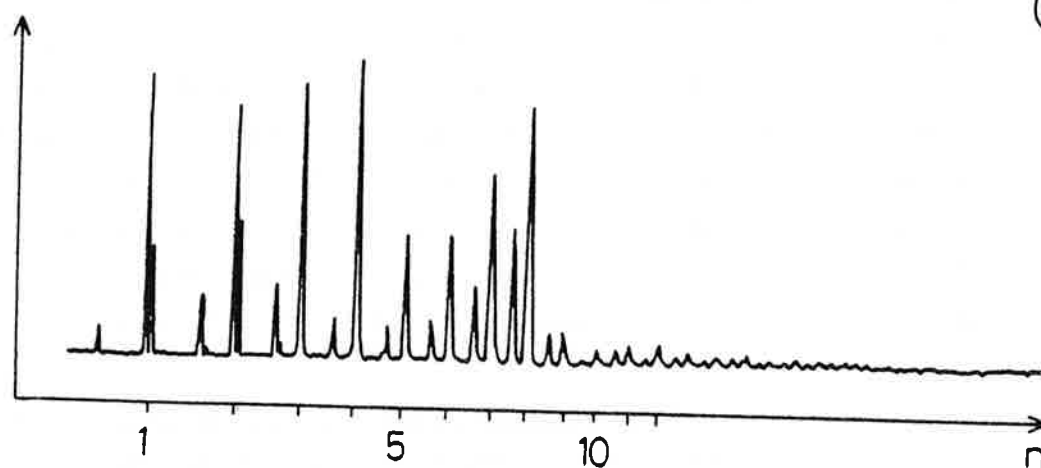
La procédure expérimentale est exposée au chapitre II. Après leur photoionisation les agrégats sont dispersés en masse dans un premier temps de vol. Un groupe d'agrégats sélectionné en temps, par une porte électronique, comprend des parents X_n^+ non dissociés et des parents dissociés. Après décélération du paquet d'ions un second temps de vol permet d'analyser la fragmentation. Nous avons ainsi étudié la dissociation unimoléculaire des agrégats X_n^+ métastables dans une zone libre de longueur 1m. Dans ce cas la durée de vie des ions dissociés est comprise entre 1 et 10 μs .

Dans cette zone libre règne un vide de 10^{-6} à 10^{-7} Torr. Cela signifie qu'un agrégat X_n^+ a une probabilité de subir 10^{-2} à 10^{-3} collision avec les particules du gaz résiduel avant d'atteindre le détecteur. Ceci conduit à négliger la dissociation induite par collision devant la dissociation unimoléculaire. De plus cette dissociation induite par collision récemment étudiée entre les agrégats de potassium K_n^+ et des atomes de césium a montré une répartition dans l'intensité des fragments différente de celle obtenue en dissociation unimoléculaire [3].

Les figures IV.2 et IV.3 présentent l'essentiel des spectres de dissociation unimoléculaire des agrégats homogènes K_n^+ et Na_n^+ .

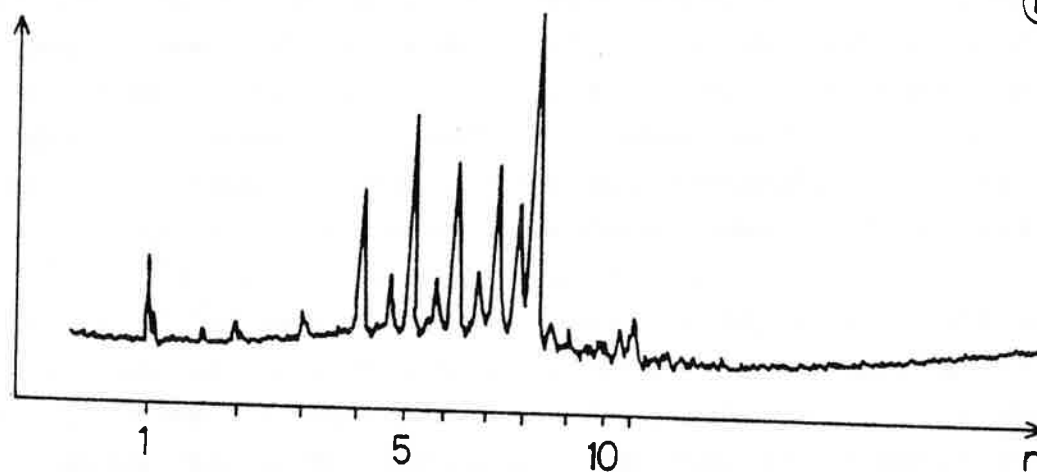
Ils mettent en évidence une seule voie de dissociation qui correspond soit à la perte d'un monomère soit à la perte d'un dimère neutre. Nous justifierons ultérieurement le fait que c'est un dimère neutre et non pas deux atomes neutres qui s'évaporent.

signal des ions



(a)

signal des neutres

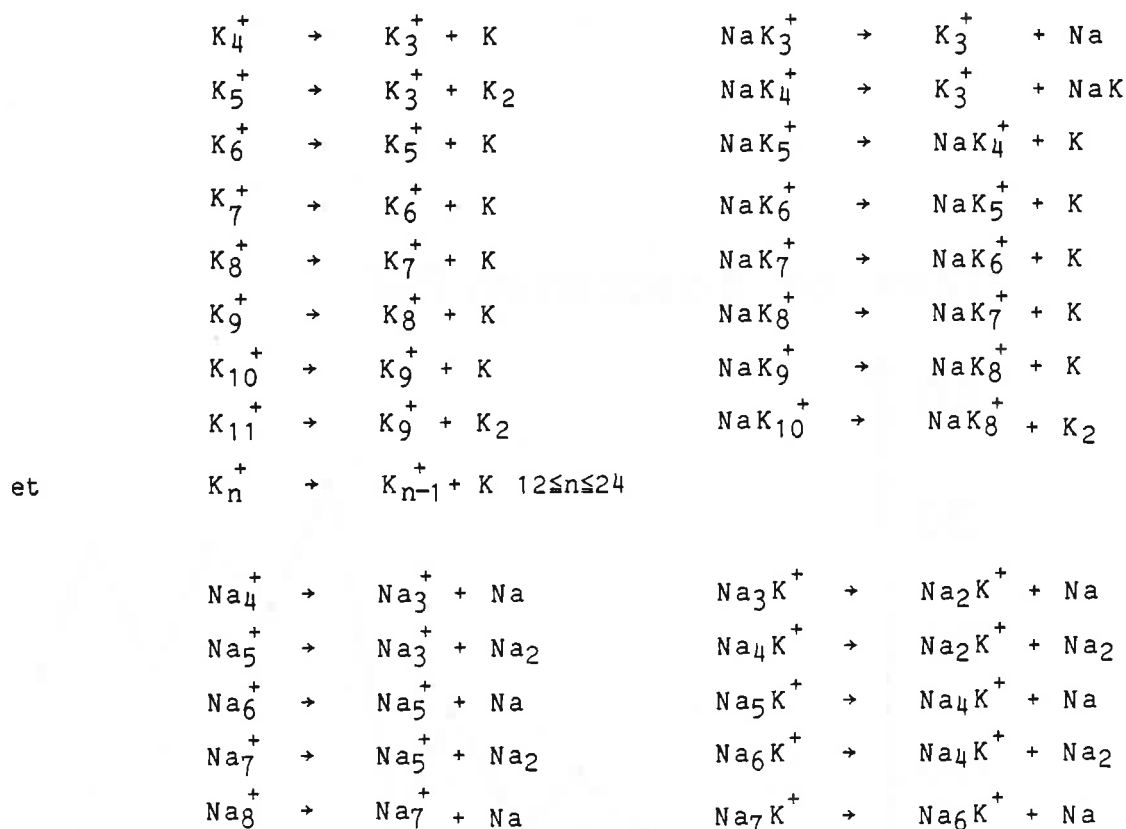


(b)

Figure IV.4. : a) Spectre de masse des agrégats parents K_n^+ .

b) Spectre de masse des fragments neutres K ou K_2 issus de la dissociation unimoléculaire des agrégats parents K_n^+ (ici, déviés). Les pics correspondant à K^+ , K_2^+ et K_3^+ sont dûs à des processus d'échange de charge. Les deux spectres de masse sont en unités arbitraires.

Nous donnons dans la suite les voies de dissociation unimoléculaires observées aussi bien pour les agrégats homogènes que hétérogènes



On en conclut qu'un agrégat ionisé à nombre pair d'atomes se dissocie toujours en éjectant un atome neutre tandis qu'un agrégat ionisé à nombre impair d'atomes se dissocie soit par la perte d'un atome neutre soit par la perte d'un dimère neutre.

La nature de ces deux voies de fragmentation possibles est nouvelle par rapport aux expériences sur les agrégats ionisés de gaz rares et de molécules [4-9] et sur les agrégats ionisés $[(CsI)_nCs]^+$ [10] et Al_n^+ , Cu_n^+ [11] qui montrent la seule évaporation d'un monomère. Elle est aussi différente des voies de fragmentation des agrégats ionisés de silicium et de carbone dans lesquels le processus de fission est supposé prendre place [12].

L'étude des spectres de dissociation unimoléculaire des agrégats ionisés montre que les fragments neutres peuvent aussi être détectés. Ils correspondent aux pics de faible intensité qui n'ont pas subi de décélération dans la série de zones d'accélération du second temps-de-vol (Fig. II.11). Ainsi

taux de dissociation (%)

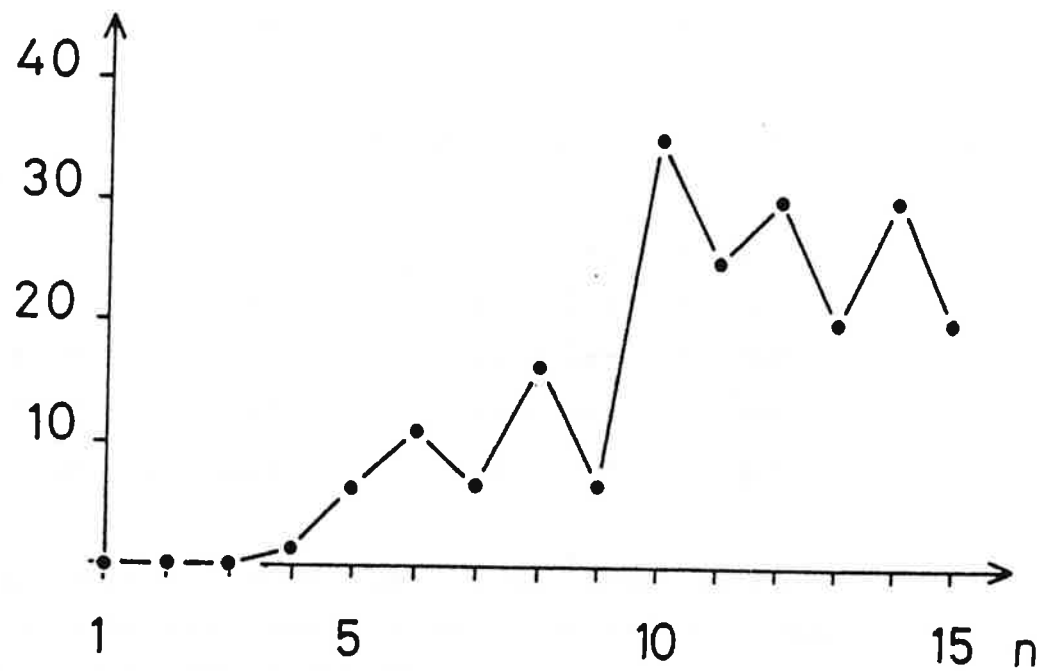


Figure IV.5. : Taux de dissociation des agrégats K_n^+ , $2 \leq n \leq 15$, issus de la photoionisation à 3,68eV des agrégats neutres K_n .

le dimère neutre correspondant à la dissociation unimoléculaire de l'agrégat homogène Na_7^+ en $\text{Na}_5^+ + \text{Na}_2$ est particulièrement visible (Fig. IV.3). Il est dès lors possible d'enregistrer le spectre des fragments neutres associés aux agrégats parents.

Pour ce faire, il suffit de dévier les agrégats ionisés avant qu'ils atteignent le détecteur. Cela est réalisé au niveau des plaques défléctrices, dans la zone d'accélération du second temps-de-vol ou juste avant le détecteur.

Un spectre de masse typique est présenté dans la figure IV.4. Dans cet ordre, les trois façons d'éliminer les agrégats ionisés vont dans le sens d'un accroissement du temps-de-vol des parents et donc d'un accroissement du temps au cours duquel l'agrégat ionisé métastable pourra se dissocier. L'enregistrement, dans cet ordre, des trois spectres de masse des fragments neutres montre un accroissement des intensités des pics. Ces intensités croissent comme $e^{-t/\tau}$ où t est le temps-de-vol non-perturbé et τ la constante de temps, estimée à $10\mu\text{s}$.

Enfin l'étude des taux de dissociation unimoléculaire des agrégats K_n^+ , $r(n) = I(\text{K}_{n-p}^+) / (I(\text{K}_n^+) + I(\text{K}_{n-p}^+))$ révèle une croissance globale du taux de dissociation sur laquelle se superpose une alternance avec la parité de n pour $n \geq 5$ (Fig. IV.5).

IV - 1.3. Interprétation : agrégats homogènes K_n^+ et Na_n^+

IV - 1.3.1. Energétique de la dissociation

Dans ce paragraphe nous donnerons une interprétation énergétique des différentes voies de fragmentation lors de la dissociation unimoléculaire des agrégats d'alcalins. Considérons les deux voies de dissociation observées expérimentalement :



Les énergies de dissociation mises en jeu sont :

$$\Delta E_{n,1}^+ = E_n^+ - (E_{n-1}^+ + E_1) \quad (3)$$

$$\Delta E_{n,2}^+ = E_n^+ - (E_{n-2}^+ + E_2) \quad (4)$$

où E_j ($j=1;2$) et E_i^+ ($i=n, n-1, n-2$) sont les énergies absolues des agrégats X_j et X_i^+ respectivement. On appellera

$$\delta = \Delta E_{n,2}^+ - \Delta E_{n,1}^+ \quad (5)$$

la différence énergétique entre les deux voies de fragmentation. Si δ est positif la perte d'un dimère neutre est la voie de dissociation la plus basse en énergie. Si δ est négatif, c'est la perte d'un monomère neutre qui est la voie de dissociation la plus basse en énergie (Fig. IV.6).

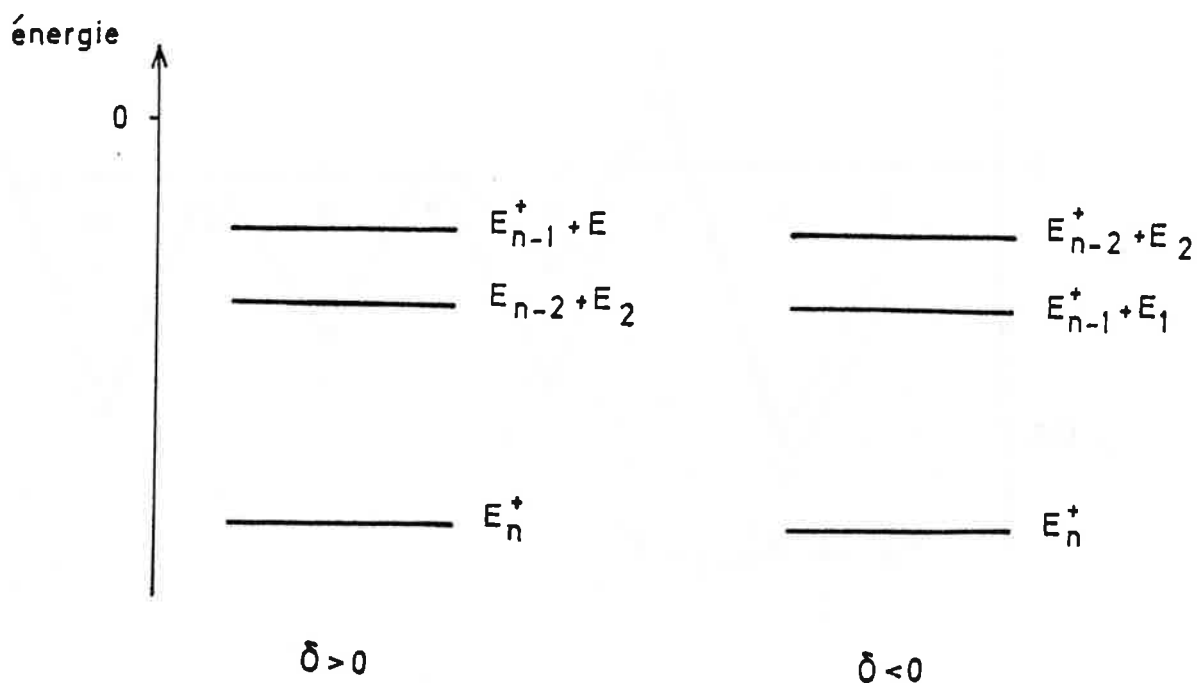


Figure IV.6. : Schémas des niveaux d'énergie correspondant aux deux voies de dissociation que sont la perte d'un monomère ou d'un dimère neutre en fonction du signe de δ (les énergies absolues sont négatives).

Les figures IV.7 et IV.8 représentent les valeurs de δ obtenues à partir des calculs de chimie quantique exposés au chapitre III pour les agrégats de potassium et de sodium respectivement [1,13].

Ces calculs montrent que les canaux de dissociation associés à l'énergie minimale sont la perte d'un monomère pour les agrégats ionisés cons-

δ

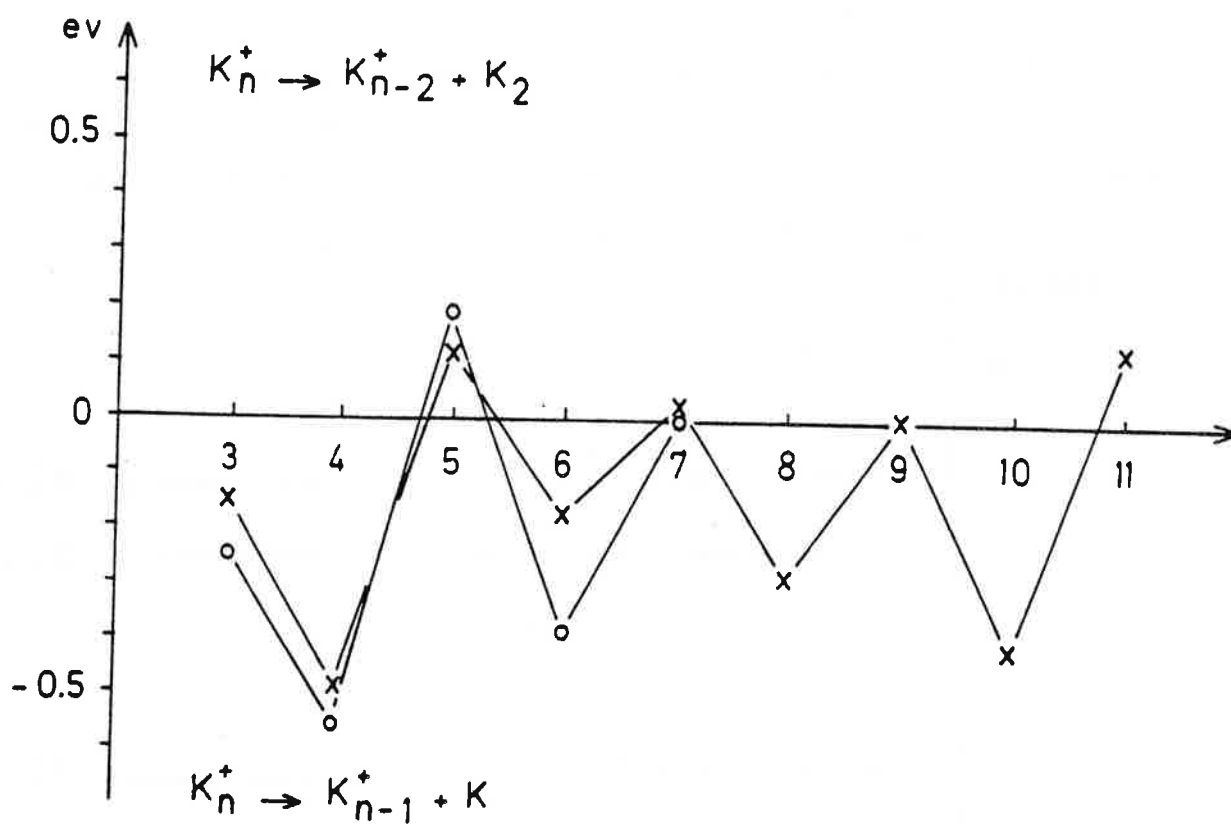


Figure IV.7. : Valeurs de δ pour les agrégats K_n^+ , $3 \leq n \leq 11$.

o : Calculs ab-initio [13]

x : Méthode de Hückel [1].

δ

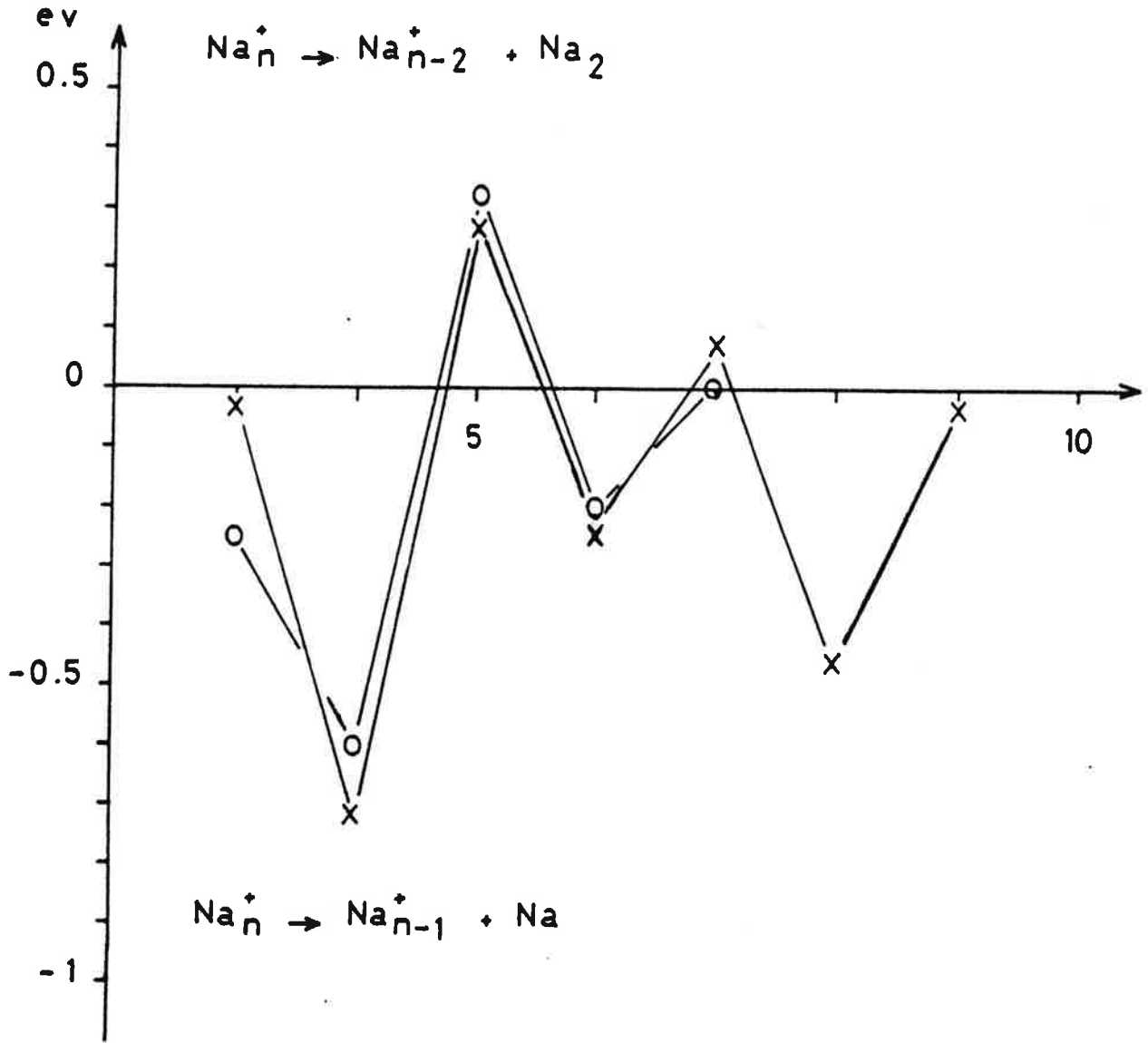


Figure IV.8. : Valeurs de δ pour les agrégats Na_n^+ , $3 \leq n \leq 9$.

o : Calculs ab-initio [13]

x : Méthode de Hückel [1].

titués d'un nombre pair d'atomes, et la perte d'un dimère pour les agrégats K_5^+ , K_{11}^+ , Na_5^+ , Na_7^+ . En ce qui concerne les autres agrégats constitués d'un nombre impair d'atomes, la différence d'énergie entre les deux canaux $X_n^+ \rightarrow X_{n-1}^+ + X$ et $X_n^+ \rightarrow X_{n-2}^+ + X_2$ est trop faible pour en déduire une voie de dissociation préférentielle. L'excellent accord qui existe entre les voies de dissociation les plus basses en énergie obtenues à partir de calculs des énergies absolues et les résultats expérimentaux constitue la première évidence expérimentale de la dissociation adiabatique des agrégats.

De plus même lorsque la différence d'énergie entre les deux canaux de dissociation est faible, l'expérience révèle une voie de dissociation préférentielle. D'après le signal sur bruit on peut déduire que le second canal a un taux de dissociation inférieure à 10% de celui du canal préférentiel. En supposant un agrégat en équilibre thermodynamique, le rapport d'intensité $e^{-\delta/kT}$ entre les deux canaux conduit à une température de l'agrégat ionisé de l'ordre de quelques centaines de degrés, en accord avec ce que nous avons montré précédemment au chapitre III. Après dissociation unimoléculaire, l'agrégat ionisé résultant a de fait une température plus basse.

De la relation énergétique entre les canaux de fragmentation, on peut déduire des bornes supérieures ou inférieures pour les énergies de liaison des agrégats. En effet la relation (5) s'écrit encore

$$\delta = E_{n-1}^+ - E_{n-2}^+ + E_1 - E_2 \quad (6)$$

$$\text{ou} \quad \delta = E_{n-1}^+ - E_{n-2}^+ - E_1 - E_2 + 2E_1 \quad (7)$$

En utilisant la définition (3) de l'énergie de dissociation, on a

$$\delta = \Delta E_{n-1,1}^+ - \Delta E_{2,1} \quad (8)$$

où $\Delta E_{2,1}$ est l'énergie de dissociation du dimère neutre. Lorsque la perte d'un monomère est le canal de dissociation le plus bas en énergie, δ est négatif. Cela entraîne

$$\Delta E_{2,1} > \Delta E_{n-1,1}^+ \quad (9)$$

Ces quantités étant négatives, on a

$$|\Delta E_{2,1}| < |\Delta E_{n-1,1}^+| \quad (10)$$

Lorsque c' est la perte d'un dimère neutre qui est la voie de dissociation la plus basse en énergie, $\Delta E_{2,1}$ et $\Delta E_{n-1,1}^+$ vérifient l'inégalité contraire à (10). Cela signifie que l'énergie de dissociation de l'agrégat X_{n-1}^+ par la perte d'un monomère neutre est inférieure à l'énergie de dissociation de la molécule neutre X_2 .

La perte d'un dimère neutre a été expérimentalement mise en évidence pour Na_5^+ et Na_7^+ , K_5^+ et K_{11}^+ . Ceci permet d'attribuer au regard de la relation (10) la limite de 0,75eV [14] à l'énergie de dissociation de Na_4^+ et de Na_6^+ et 0,51eV [15] à l'énergie de dissociation de K_4^+ et K_{10}^+ . Les calculs effectués dans le cadre de la méthode de Hückel présentent un désaccord pour l'énergie de dissociation de Na_6^+ qui est estimée à 0,87eV [16]. En revanche, les calculs ab-initio sont en meilleur accord avec cette limite : $De(Na_4^+)=0,37$ et $De(Na_6^+)=0,64$ eV [13]. La limite des énergies de dissociation de K_4^+ et K_{10}^+ est en accord tant avec les calculs ab-initio, $De(K_4^+)=0,35$ eV [13] qu'avec les calculs dans le cadre de la méthode de Hückel, $De(K_4^+)=0,42$ eV et $De(K_{10}^+)=0,41$ eV [16].

L'énergie de dissociation d'un agrégat croît, lorsque sa taille croît, vers l'énergie de cohésion du solide massif. Pour les métaux alcalins, cette énergie de cohésion est supérieure à l'énergie de dissociation des dimères d'alcalins correspondants [2]. C'est dire qu'il existe une taille des agrégats d'alcalins à partir de laquelle la relation (10) est toujours vérifiée. Au delà de cette taille, la voie de dissociation la plus basse des agrégats d'alcalins sera toujours la perte d'un monomère neutre. Compte tenu des résultats des expériences menées sur les agrégats K_n^+ $n \leq 25$, la taille limite à partir de laquelle l'évaporation d'un monomère est le canal préférentiel est vraisemblablement K_{12}^+ .

IV - 1.3.2. Dynamique de la dissociation

L'excédent d'énergie déposé dans l'agrégat lors de son ionisation est redistribué entre les différents degrés de liberté de l'agrégat. Le temps nécessaire à l'agrégat pour se dissocier est égal à celui que met l'énergie à se concentrer sur une voie de dissociation.

Une approche RRKM de la dissociation montre que plus l'excès d'énergie est grand plus la durée de vie de l'agrégat métastable est courte [17]. Si E^* est l'énergie interne de l'agrégat et D_e son énergie de liaison cela indique que plus la différence $E^* - D_e$ est grande plus la constante de temps τ est petite. Cette simple remarque nous permet d'expliquer le comportement du taux $r(n)$ de dissociation avec la taille de l'agrégat (§ IV-1.2.).

La décroissance des valeurs des potentiels d'ionisation adiabatique [13] a pour conséquence que la différence $h\nu - P.I.(K_N)$ croît lorsque la taille de l'agrégat augmente. Cela signifie que l'excès d'énergie interne de l'agrégat ionisé K_N^+ , dû à cette différence, croît avec la taille de l'agrégat. Ceci augmente le taux de dissociation dans la fenêtre de temps fixée.

Ainsi dans des expériences où tous les agrégats neutres sont photoionisés avec des photons de même énergie la croissance globale avec la taille du taux de dissociation unimoléculaire des agrégats ionisés est le reflet de la décroissance globale des potentiels d'ionisation adiabatiques des agrégats neutres lorsque leur taille augmente.

Les alternances des potentiels d'ionisation adiabatiques et des énergies de dissociation des agrégats ionisés avec la parité du nombre d'atomes [13,16] vont dans le sens de l'alternance de la différence $E^*(n) - D_e(n)$ suivante :

$$E^*(2p) - D_e(X_{2p}^+) > E^*(2p \pm 1) - D_e(X_{2p \pm 1}^+) \quad (11)$$

où $E^*(n)$ et $D_e(X_n^+)$ sont l'énergie interne et l'énergie de dissociation de l'agrégat X_n^+ . Cela indique que la constante de temps de dissociation unimoléculaire est plus courte pour les agrégats ionisés à nombre pair d'atomes, ce que reflète la figure IV.5. Cela va aussi dans le sens d'une plus grande stabilité des agrégats à nombre pair d'électrons [18].

La valeur moyenne, grande, de la constante de temps du processus de dissociation unimoléculaire indique la faiblesse de la probabilité de localiser suffisamment d'énergie sur une coordonnée de dissociation de l'agrégat (qui peut être une combinaison de plusieurs liaisons).

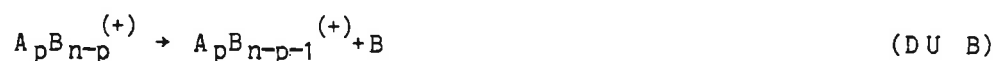
IV - 1.4. Dissociation unimoléculaire des agrégats hétérogènes NaK_{n-1}^+ et KNa_{n-1}^+ .

Comme dans les expériences de photoionisation au seuil, la substitution dans un agrégat B_n d'un atome B par un atome A pour donner un agrégat hétérogène AB_{n-1} fait jouer à l'atome A le rôle de sonde et permet d'approfondir la connaissance des propriétés des agrégats d'alcalins.

Les résultats expérimentaux obtenus dans l'étude de la dissociation unimoléculaire des agrégats NaK_{n-1}^+ , $n \leq 11$ et KNa_{n-1}^+ , $n \leq 8$ ont été montrés au paragraphe IV.1.1. Comme pour les agrégats homogènes, la voie de dissociation la plus basse en énergie est soit la perte d'un dimère, soit la perte d'un monomère neutre.

Dans ce paragraphe, nous allons déduire des voies de dissociation expérimentalement observées des relations énergétiques pour ces agrégats. Nous nous intéresserons dans la suite aux deux voies de dissociation possibles que sont la perte d'un atome de potassium ou celle d'un atome de sodium.

Soit un agrégat neutre ou ionisé $A_p B_{n-p}^{(+)}$ pouvant à priori se dissocier par les deux voies suivantes :



Les énergies de dissociation associées à ces deux voies sont respectivement

$$\Delta E_B = E(A_p B_{n-p}^{(+)}) - E(A_p B_{n-p-1}^{(+)}) - E(B) \quad (12)$$

$$\Delta E_A = E(A_p B_{n-p}^{(+)}) - E(A_{p-1} B_{n-p}^{(+)}) - E(A) \quad (13)$$

où $E(X_x Y_y^{(+)})$ est l'énergie absolue de l'objet $X_x Y_y^{(+)}$. Plus particulièrement, $E(A)=-P.I.(A)$ et $E(B)=-P.I.(B)$. L'évaporation préférentielle de A conduit à l'inégalité

$$E(A_{p-1} B_{n-p}^{(+)}) + E(A) < E(A_p B_{n-p-1}^{(+)}) + E(B) \quad (14)$$

ce qui s'écrit encore

$$E(A_{p-1} B_{n-p}^{(+)}) - E(A_p B_{n-p-1}^{(+)}) < P.I.(A) - P.I.(B) \quad (15)$$

D'après l'inégalité (15), la perte de l'atome de sodium par un agrégat $Na_{n-1} K^+$ donne l'inégalité

$$E(Na_{n-2} K^+) - E(Na_{n-1}^+) < P.I.(Na) - P.I.(K) \quad (16)$$

tandis que la perte de l'atome de potassium par un agrégat NaK_{n-1}^+ conduit à l'inégalité

$$E(K_{n-1}^+) - E(NaK_{n-2}^+) > P.I.(Na) - P.I.(K) \quad (17)$$

Ceci ne peut pas être interprété par une somme pondérée des énergies absolues des agrégats homogènes qui rendrait toutes les énergies absolues $E(Na_p K_{n-p}^{(+)})$, $0 \leq p \leq n$, équidistantes :

$$E(Na_p K_{n-p}^{(+)}) = \frac{pE(Na_n^{(+)}) + (n-p)E(K_n^{(+)})}{n} \quad (18)$$

Des calculs de chimie quantiques effectués sur les petites tailles [19] sont en accord avec les canaux de fragmentation observés pour les agrégats NaK_3^+ et Na_3K^+ puisque

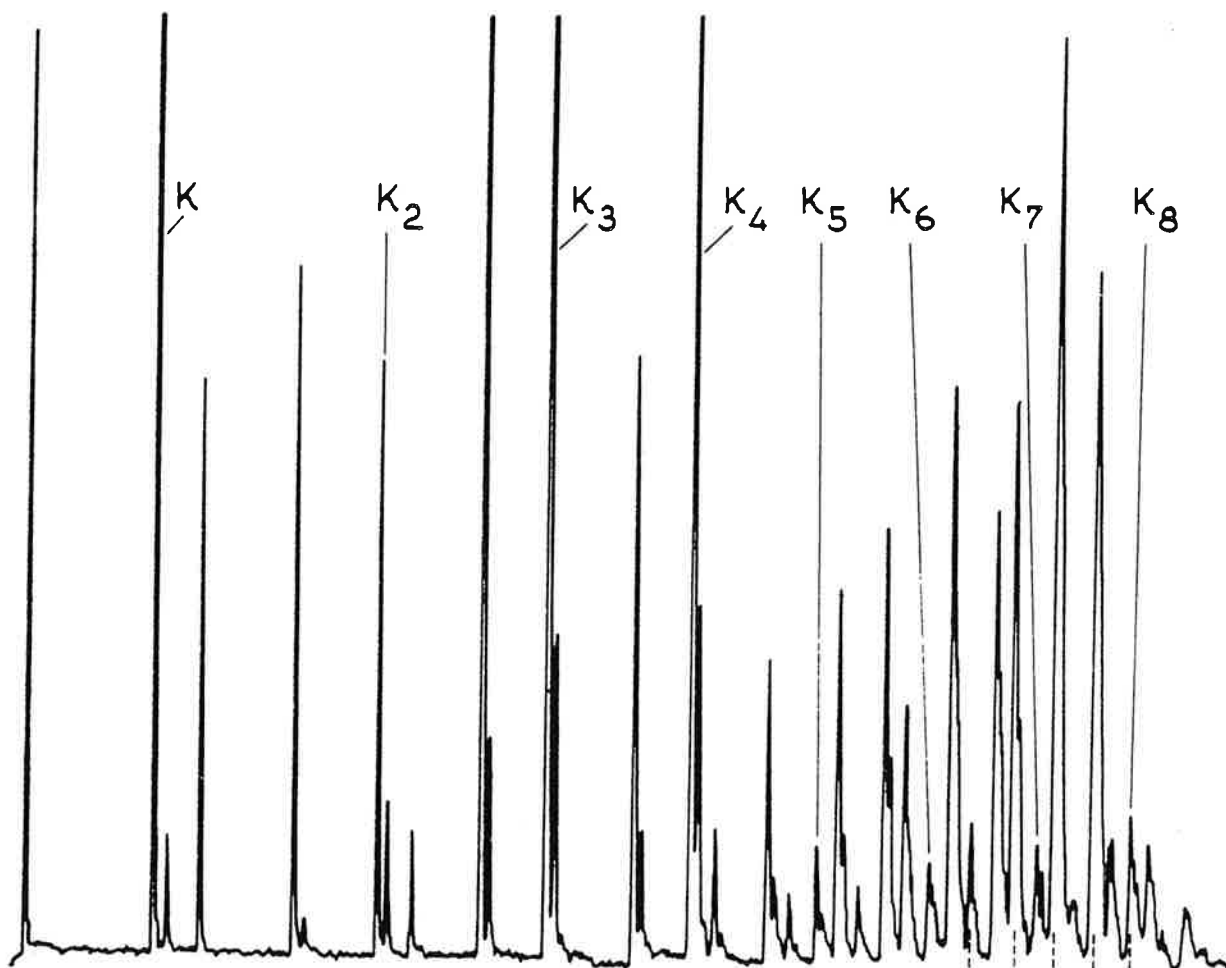
$$E(K_3^+) - E(NaK_2^+) = 0,76 \text{ eV} \quad (19)$$

tandis que

$$P.I.(Na) - P.I.(K) = 0,80 \text{ eV} \quad [2] \quad (20)$$

Cela indique que le "trou" n'est pas équiparti sur tous les atomes dans un agrégat hétérogène.

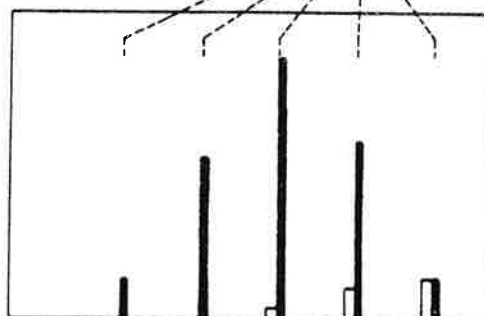
Les relations (16) et (17) montrent que l'étude expérimentale de la dissociation unimoléculaire des agrégats hétérogènes renseigne sur les positions relatives des énergies absolues de ces agrégats.



▮ : expérience

▭ : théorie

$\rho(\text{Na}) = 0,08$



Na_4K_4 Na_2K_6 K_8
 Na_3K_5 NaK_7

Figure IV.9. : Spectre de masse des agrégats $\text{Na}_p\text{K}_{n-p}^+$ et K_n^+ issus de la photoionisation à 3,68eV des agrégats neutres $\text{Na}_p\text{K}_{n-p}$ et K_n produits par détente de la vapeur de sodium et de potassium à 290 Torr au travers de la buse sonique. La proportion de sodium est 0,08.

Dans le cadre les intensités expérimentales des agrégats $\text{Na}_p\text{K}_{8-p}^+$, $0 \leq p \leq 4$ sont comparées aux intensités théoriques $I(p, 8-p) = C_8^p (0,08)^p (0,92)^{8-p}$, $0 \leq p \leq 4$.

IV - 1.5. Nucléation des agrégats hétérogènes $Na_p K_{n-p}$ neutres

Lors des expériences au cours desquelles nous avons produit des agrégats hétérogènes, nous avons pu constater que les intensités relatives $I(p, n-p)$ des agrégats $Na_p K_{n-p}$ dans le jet ne suivaient pas une loi statistique :

$$I(p, n-p) = C_n^p (\rho(Na))^p (\rho(K))^{n-p} \quad (21)$$

où $\rho(Na)$ et $\rho(K)$ sont les proportions de sodium et de potassium dans la vapeur à détendre. Plus précisément, dans le cas de la détente d'une vapeur de potassium où le sodium est en impureté, les agrégats hétérogènes $Na_p K_{n-p}$ sont en beaucoup plus grande quantité que ne le laisse prévoir la relation (21) issue du modèle de nucléation des agrégats par accréation d'atomes d'une vapeur hétérogène (Fig. IV.9).

C'est l'étude de la dissociation unimoléculaire des agrégats hétérogènes ionisés qui indique la voie à suivre pour comprendre l'origine de ce désaccord.

D'après le relation (16), la condition d'évaporation d'un atome K d'un agrégat $Na_p K_{n-p}$ est

$$E(Na_{p-1} K_{n-p}) - E(Na_p K_{n-p-1}) > P.I.(Na) - P.I.(K) \quad (22)$$

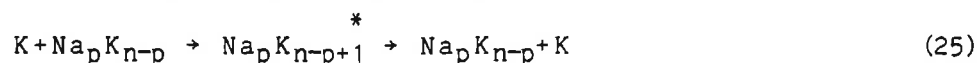
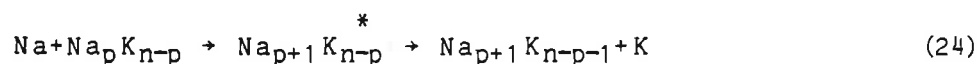
Dans l'approximation (18) de l'énergie absolue d'un agrégat $Na_p K_{n-p}$, plus vraisemblable pour les agrégats neutres que pour les agrégats ionisés, la relation (22) s'écrit alors :

$$\frac{E(K_{n-1}) - E(Na_{n-1})}{(n-1)} > P.I.(Na) - P.I.(K) \quad (23)$$

Cette relation est vérifiée dès $n=2$ [1]. Cela signifie que lorsque la voie de dissociation la plus basse d'un agrégat hétérogène neutre est la perte d'un atome, c'est un atome de potassium qui est éjecté.

Dans le processus de nucléation que nous avons décrit au chapitre II, la collision non collante $X + X_n \rightarrow X + X_n$ peut être regardée comme la double réaction $X + X_n \rightarrow X_{n+1}^* \rightarrow X + X_n$. Le complexe X_{n+1}^* a une énergie interne supérieure à son énergie de dissociation et se dissocie unimoléculairement.

Si c'est un agrégat hétérogène neutre, quel que soit l'atome qui entre en collision c'est un atome de potassium qui est éjecté :



Dans ce processus les collisions non-liantes contribuent à favoriser la nucléation des agrégats hétérogènes. Le très grand nombre de ces collisions [20] favorise de façon importante la présence de ces agrégats dans le jet.

IV - 1.6. Conclusion

L'étude de la dissociation unimoléculaire des agrégats ionisés a permis de rendre compte de l'existence de deux voies de dissociation de ces agrégats : la perte soit d'un monomère soit d'un dimère neutre.

Elle donne aussi accès aux positions relatives des valeurs des énergies absolues des agrégats ionisés et constitue en cela un test des travaux théoriques.

Du point de vue expérimental, elle a permis une interprétation de la nucléation des agrégats hétérogènes et ouvre la voie à la mise au point de sources d'agrégats ionisés strictement monomasses.

IV - 2. Photofragmentation des agrégats ionisés

Dans le processus de dissociation unimoléculaire, l'énergie interne des agrégats ionisés instables est de l'ordre de grandeur de leur énergie de dissociation. Lorsque l'énergie déposée dans l'agrégat est très supérieure à son énergie de liaison la dissociation est rapide. Nous présenterons ici une étude de la dissociation des agrégats ionisés après excitation photonique lorsque l'énergie du photon varie entre deux et sept fois l'énergie de liaison de l'agrégat. Dans ce cas, la dissociation a lieu dans un temps très court après l'excitation et la procédure expérimentale doit être légèrement modifiée.

Après un tri en masse par le premier temps-de-vol le paquet d'agrégats de masse donnée est photoexcité au centre de la série de zones

d'accélération du second temps-de-vol ce qui permet une spectrométrie de masse des fragments produits.

Une description extensive du schéma expérimental a été faite au paragraphe II.5.4.

L'originalité de notre étude de la photofragmentation des agrégats d'alcalins ionisés réside dans l'utilisation de photons d'énergie plusieurs fois supérieure à l'énergie de liaison des agrégats. Exception faite des expériences sur les agrégats ionisés $(CO_2)_n^+$ ou $(CO_2)_n^-$ [21,22], les quelques autres expériences de photofragmentation sur les agrégats ionisés Fe_n^+ [23], Si_n^+ [24], C_n^+ [25] utilisent des photons dont l'énergie est de l'ordre de grandeur de l'énergie de dissociation des agrégats. Dans ce cas, seules les voies de dissociation les plus basses en énergie sont accessibles. Pour notre part, l'énergie des photons que nous avons utilisée rend énergétiquement possible toutes les voies de fragmentation. En exemple nous donnons dans la figure IV.10, les voies de dissociation de K_8^+ correspondant à la perte de p monomères, $1 \leq p \leq 5$ [1]. Elles sont plus basses en énergie que le niveau K_8^{+*} de l'agrégat K_8^+ ayant absorbé un photon de 3,68eV.

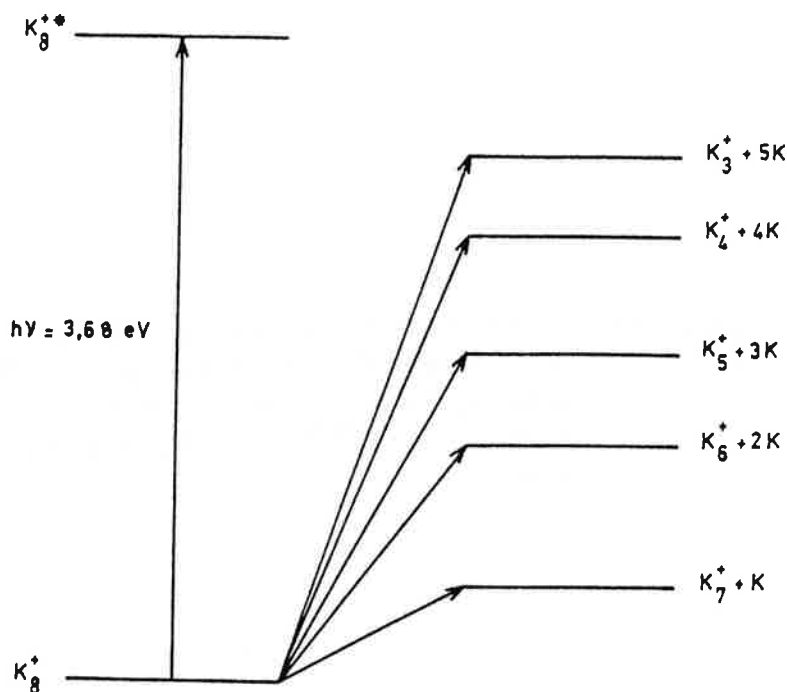


Figure IV.10. : Schéma des voies de dissociation $K_8^+ \rightarrow K_{8-p}^+ + pK$. Les voies de dissociation correspondant à la perte d'agrégats neutres pour un total de p atomes sont plus basses en énergie que les voies de dissociation correspondant à la perte de p atomes neutres.

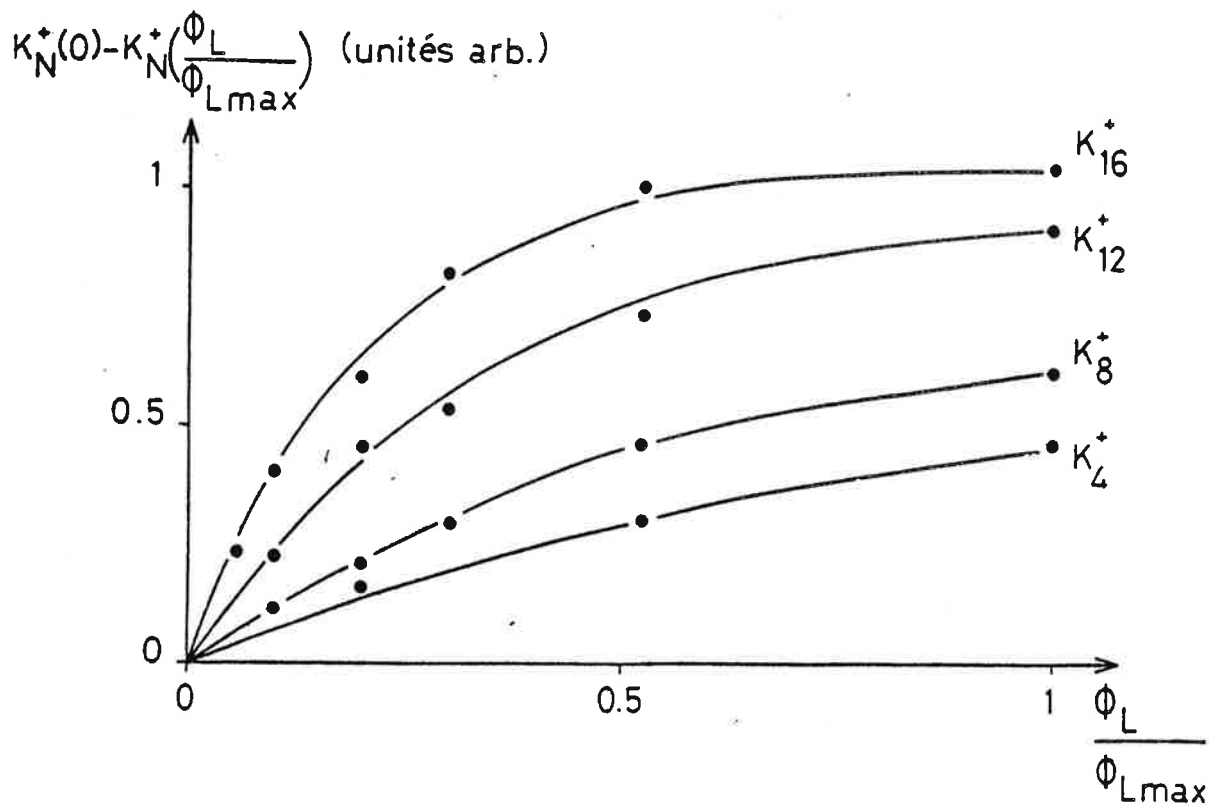


Figure IV.11. : Atténuation des pics parents K_4^+ , K_8^+ , K_{12}^+ et K_{16}^+ en fonction de l'éclairement normalisé. Les points correspondent aux valeurs expérimentales, les lignes à l'expression analytique $A.(1 - e^{-\alpha' n \phi_L / \phi_{Lmax}})$ où $\alpha' n = \alpha_n \phi_{Lmax}$. L'énergie du photon est 3,68eV.

Nous chercherons dans l'étude de la photofragmentation des agrégats ionisés d'alcalins à établir quels sont les canaux de fragmentation préférentiels.

Ces expériences ont été réalisées sur les agrégats homogènes K_n^+ , $n \leq 41$ et sur les agrégats hétérogènes NaK_{n-1}^+ , $n \leq 10$ pour différents flux lumineux ϕ_L et pour différentes énergies de photons.

IV - 2.1. Photofragmentation des agrégats homogènes K_n^+

IV - 2.1.1. Section efficace de photoabsorption en fonction de la taille de l'agrégat.

Dans le cadre de l'absorption linéaire d'un flux de photons ϕ_{ph} par le faisceau d'agrégats ionisés K_n^+ :

$$\frac{dN}{dt} = -\sigma\phi_{ph}N \quad (26)$$

où σ est la section efficace de photoabsorption de l'agrégat et N la densité d'agrégats dans le faisceau.

$$\frac{dN}{N} = -\sigma\phi_{ph}dt. \quad (27)$$

L'intégrale sur la durée τ de l'impulsion laser conduit à une proportionnalité entre n et $\exp(-\sigma\phi_L \frac{\tau}{h\nu})$ où ϕ_L est l'éclairement ou encore la puissance lumineuse par unité de surface.

La figure IV.11 montre l'atténuation de l'intensité des pics parents K_4^+ , K_8^+ , K_{12}^+ et K_{16}^+ en fonction de l'éclairement normalisé. L'ensemble des valeurs expérimentales vérifie l'expression analytique

$$K_n^+(0) - K_n^+(\phi_L) = A_n(1 - e^{-\alpha_n\phi_L}) \quad (28)$$

où A_n correspond aux agrégats qui ne sont pas soumis au rayonnement lumineux et où α_n est proportionnelle à la section efficace σ_n de photoabsorption d'un photon d'énergie $h\nu$ par l'agrégat K_n^+ :

$$\alpha_n = \sigma_n \frac{\tau}{h\nu} \quad (29)$$

L'accord entre les valeurs expérimentales et l'expression analytique (28), indique un processus d'absorption à un photon. Les sections efficaces de photoabsorption que l'on déduit sont en première approximation proportionnelles au nombre d'atomes qui constituent l'agrégat et varient entre $3 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2$ et

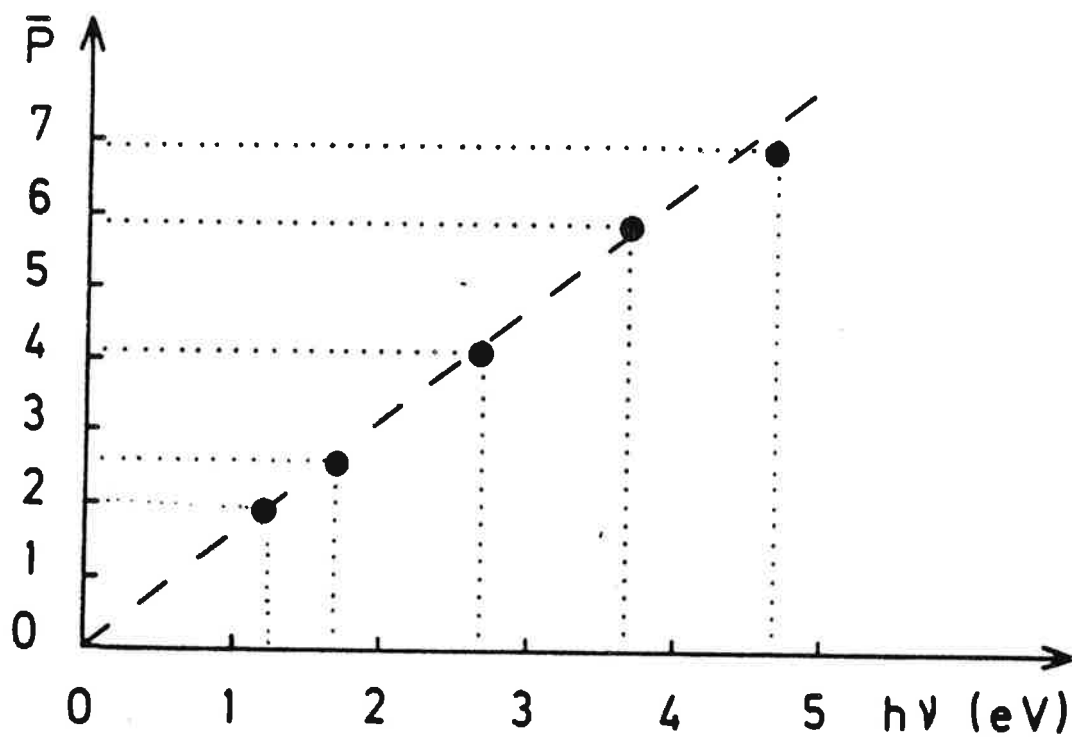


Figure IV.12. : Nombre \bar{p} moyen d'atomes perdus dans le processus $K_n^+ + h\nu \rightarrow K_{n-\bar{p}}^+$ lorsque $h\nu$ varie.

$20 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2$ pour les agrégats de K_4^+ à K_{20}^+ . Ces valeurs sont comparables aux sections efficaces de photoabsorption des agrégats Si_n^+ [24] et Cn^+ [25] mais sont de deux ordres de grandeur plus petites que les sections efficaces de photoabsorption d'agrégats neutres de sodium [26]. La proportionnalité entre σ_n et n qui est aussi le nombre d'électrons actifs dans l'agrégat suggère une excitation collective de ces électrons [26].

Le transfert de l'énergie électronique à l'énergie cinétique des noyaux à l'intérieur des agrégats n'a pas été étudié. Nous nous sommes attachés à analyser les différents canaux de fragmentation après l'excitation laser.

IV - 2.1.2. Spectrométrie de masse des photofragments

L'analyse des spectres de photofragmentation montre que les pics des fragments ont un profil temporel symétrique. Cela signifie que le processus de dissociation a une constante de temps inférieure au temps de séjour de l'agrégat fragment dans la zone d'accélération et montre que la fragmentation a lieu en un temps inférieur à quelques centaines de nanosecondes. Nous pourrions ultérieurement préciser que ce temps est en fait beaucoup plus court.

a) Photofragmentation à faible puissance laser

Le spectre des photofragments à faible intensité lumineuse (moins de 0,2 mJ par impulsion) est constitué soit d'un pic seul soit d'un triplet. Le pic seul ou le pic central du triplet, K_{n-p}^+ , associé au parent K_n^+ est fonction de l'énergie du photon d'excitation. Sur la figure IV.12 nous avons porté la perte de masse de l'agrégat en fonction de l'énergie d'excitation $h\nu$. Il apparaît que le nombre moyen \bar{p} d'atomes associé à cette perte de masse est proportionnel à l'énergie $h\nu$, c'est à dire à l'excès d'énergie déposé dans l'agrégat. Ce nombre \bar{p} est aussi indépendant de la taille de l'agrégat parent K_n^+ , $3 \leq n \leq 15$. Un comportement analogue a déjà été mis en évidence sur les agrégats $(CO_2)_n^+$ et $(CO_2)_n^-$ [21,22] et plus récemment sur des agrégats Ar_n^+ [27]. Les auteurs de ces expériences concluent en faveur de l'évaporation d'unités (CO_2) ou Ar. Nos résultats suggèrent que la fragmentation des agrégats K_n^+ s'effectue par l'évaporation d'un nombre moyen \bar{p} d'atomes neutres.

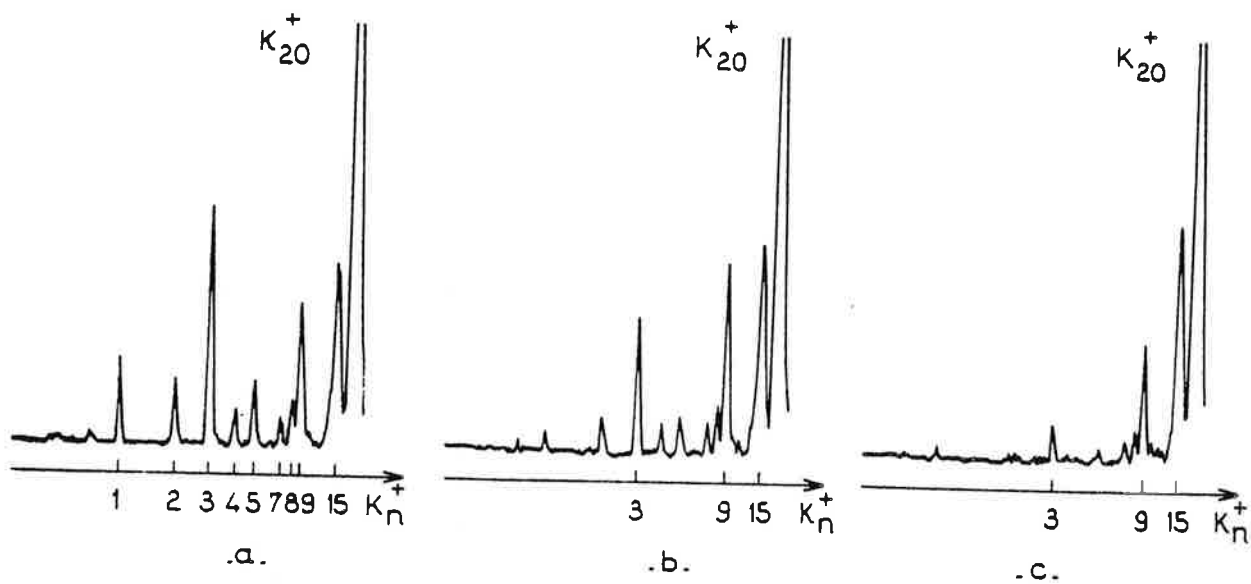


Figure IV.13. : Evolution du spectre des photofragments de l'agrégat parent K_{20}^+ avec a) : 2 mJ par impulsion lumineuse b) : 0,7 mJ c) : 0,3 mJ. L'énergie $h\nu$ est 3,68 eV.

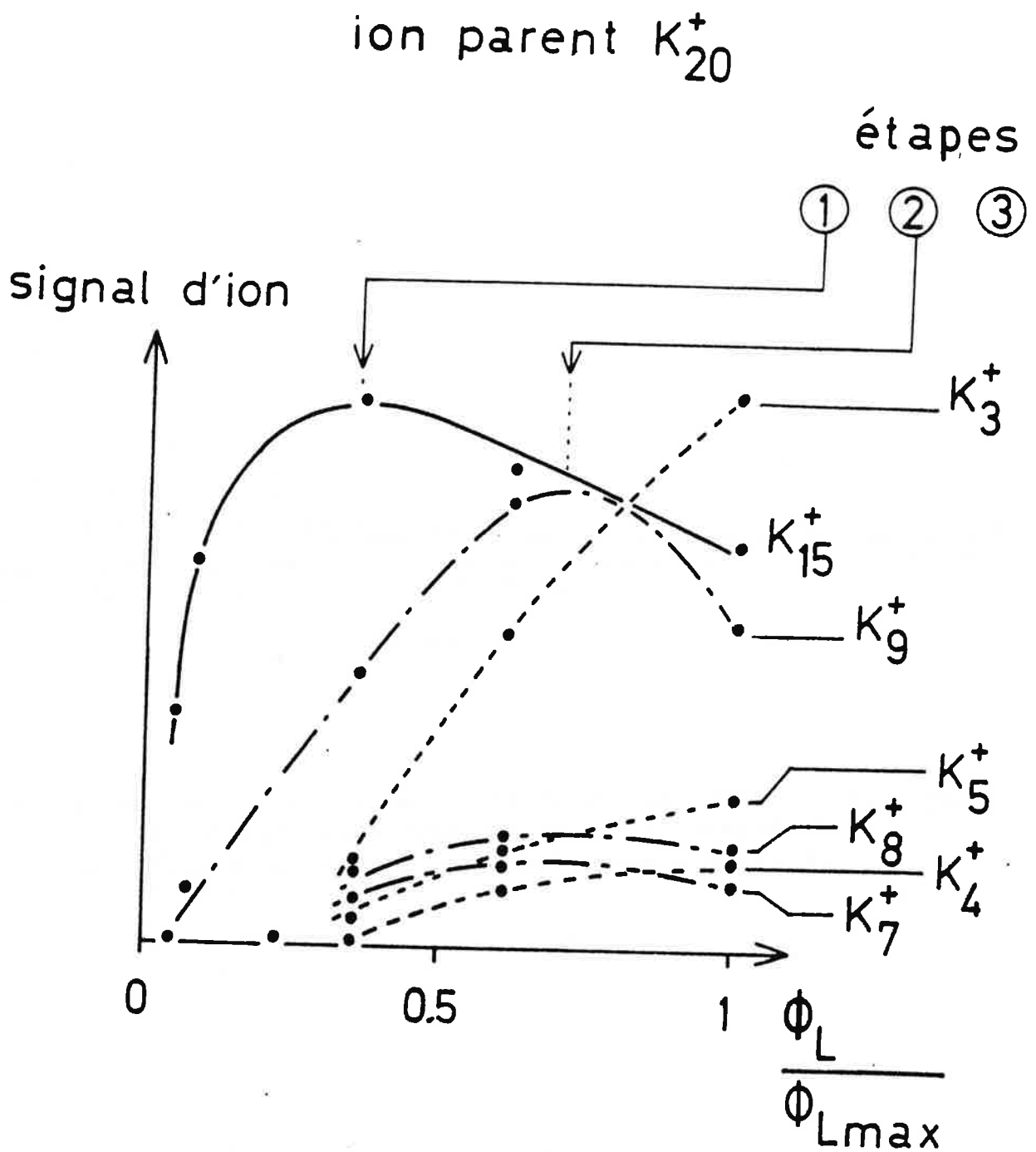


Figure IV.14. : Evolution des intensités relatives des photofragments de l'agrégat parent K_{20}^+ avec l'éclairement. L'énergie $h\nu$ est 3,68eV.

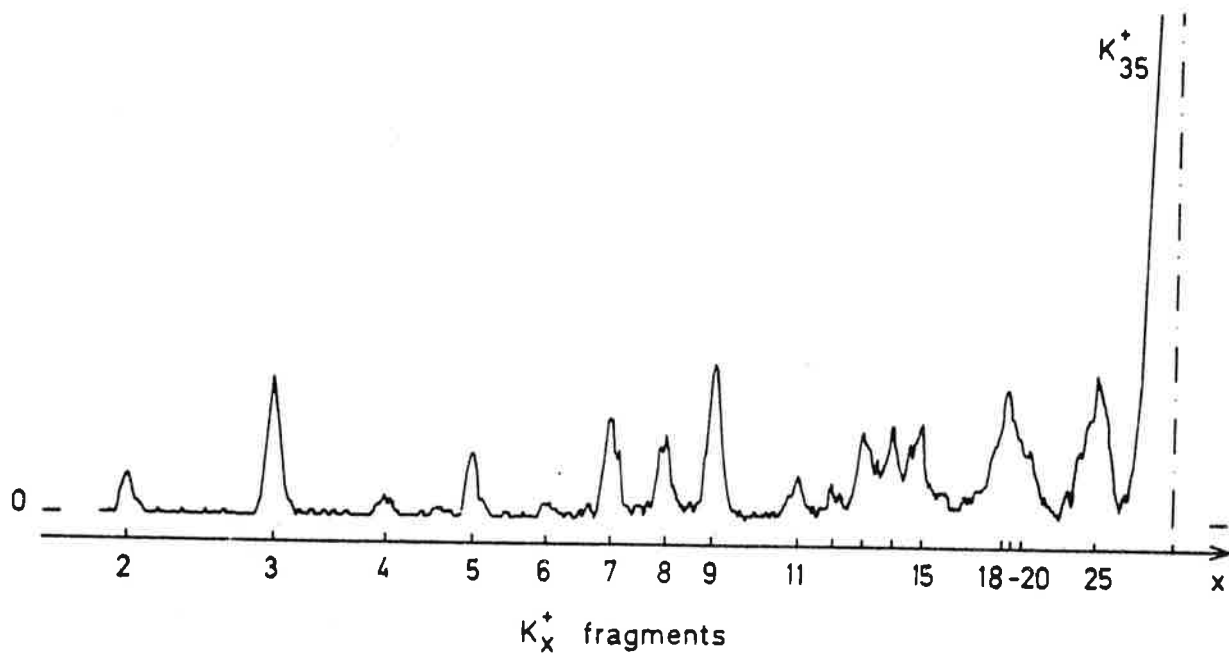
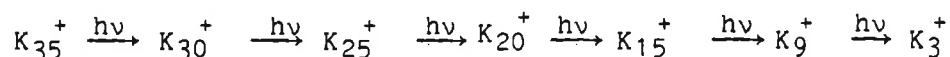


Figure IV.15. : Spectre des photofragments de K_{35}^+ à $h\nu=3,68\text{eV}$ et à fort éclaircissement. On voit les différentes étapes $K_{n-p}^+ + h\nu \rightarrow K_n^+ - 2p^+$. Le premier fragment K_{30}^+ ne se distingue pas du parent K_{35}^+ .

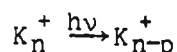
La proportionnalité entre le nombre d'atomes éjectés et l'énergie du photon absorbé par l'agrégat donne accès à l'énergie moyenne de liaison par atome dans un agrégat ionisé. Elle est de 0,63eV pour les agrégats K_n^+ , $8 \leq n \leq 15$. Cette valeur est en accord avec la valeur de 0,60eV que l'on peut évaluer à l'aide des calculs de chimie quantique effectués dans le cadre de la méthode de Hückel [1]. Cette énergie moyenne de liaison par atome s'élève à 0,69eV pour les agrégats K_n^+ , $18 \leq n \leq 41$. Cette croissance met en évidence l'augmentation moyenne de l'énergie de liaison par atome avec la taille de l'agrégat, qui doit tendre vers l'énergie de cohésion du solide : 0,94eV [28].

b) Spectres de photofragmentation en fonction de la puissance laser

Cette expérience a été réalisée avec des photons d'énergie $h\nu=3.68\text{eV}$. A cette énergie, le spectre de fragmentation des agrégats K_n^+ à faible intensité lumineuse est $K_{n-\bar{p}}^+$, avec $\bar{p}=6$ si $n < 17$ et $\bar{p}=5$ si $17 < n \leq 41$. Lorsque l'on augmente l'intensité lumineuse, un second pic ou paquet de pics apparaît, à la distance correspondant à la perte de 5 ou 6 atomes du premier pic ou paquet de pics. L'accroissement de l'intensité lumineuse modifie aussi les hauteurs relatives des différents pics ou paquets de pics (Fig. IV.13). Plus précisément, l'étude des photofragments de K_{20}^+ montre qu'à faible intensité lumineuse, seul le fragment K_{15}^+ apparaît. Lorsque l'intensité lumineuse croît, parallèlement à l'apparition du fragment K_9^+ , le signal d'ions K_{15}^+ s'écarte de la croissance linéaire avec l'intensité lumineuse pour atteindre une valeur maximale et ensuite décroître, ce qui indique une photofragmentation de K_{15}^+ au bénéfice de K_9^+ . Le signal d'ions K_9^+ a le même comportement que le signal d'ions K_{15}^+ lorsqu'on augmente encore l'intensité lumineuse et indique une photofragmentation de K_9^+ au profit des plus petites masses, principalement K_3^+ (Fig. IV.14). La figure IV.15 montre le spectre des photofragments de K_{35}^+ enregistré pour une intensité lumineuse de 2mJ par impulsion. Le fragment K_3^+ est principalement le résultat du processus de fragmentation à étapes suivant



La photofragmentation de l'agrégat K_{41}^+ donne aussi le fragment K_3^+ par un processus à étapes qui nécessite 7 photons. Ceci permet de donner un meilleur ordre de grandeur de la constante de temps du phénomène. En effet, l'absorption par étape de 7 photons a lieu pendant la durée de l'impulsion lumineuse (6ns). Cela fixe la limite supérieure de 1ns pour la constante de temps du processus élémentaire



IV - 2.2. Discussion

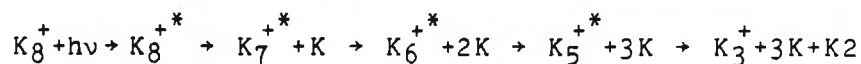
Dans l'étude de la dissociation unimoléculaire de ces mêmes agrégats, nous avons vu que selon le nombre d'atomes, la voie de dissociation la plus basse en énergie est soit la perte d'un monomère soit celle d'un dimère. Nous devons donc envisager que le processus d'évaporation du parent est plutôt décrit par la relation :



avec

$$p(1)+2.p(2)=p \quad (30)$$

L'hypothèse plus précise d'une évaporation séquentielle par la voie la plus basse en énergie est d'une grande richesse. Par exemple dans cette hypothèse, le processus d'évaporation de K_8^+ à la suite de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu=3.68\text{eV}$ est



La condition en énergie pour que ce processus soit permis est

$$-E(K_n^+) + p(1)E(K) + p(2)E(K_2) + E(K_{n-p}^+) \leq h\nu \quad (31)$$

où $E(K_i^{(+)})$ est l'énergie absolue de l'agrégat $K_i^{(+)}$. Dans le cas de K_8^+ , on a :

$$-E(K_8^+) + 3E(K) + E(K_2) + E(K_3^+) = 3,37\text{eV}$$

La condition (31) est vérifiée par K_8^+ . D'une manière générale, elle est vérifiée pour tous les agrégats de potassium dont les énergies absolues ont été calculées (jusqu'à quatorze atomes [1]).

fragments (K_x^+)

parents
(K_n^+)

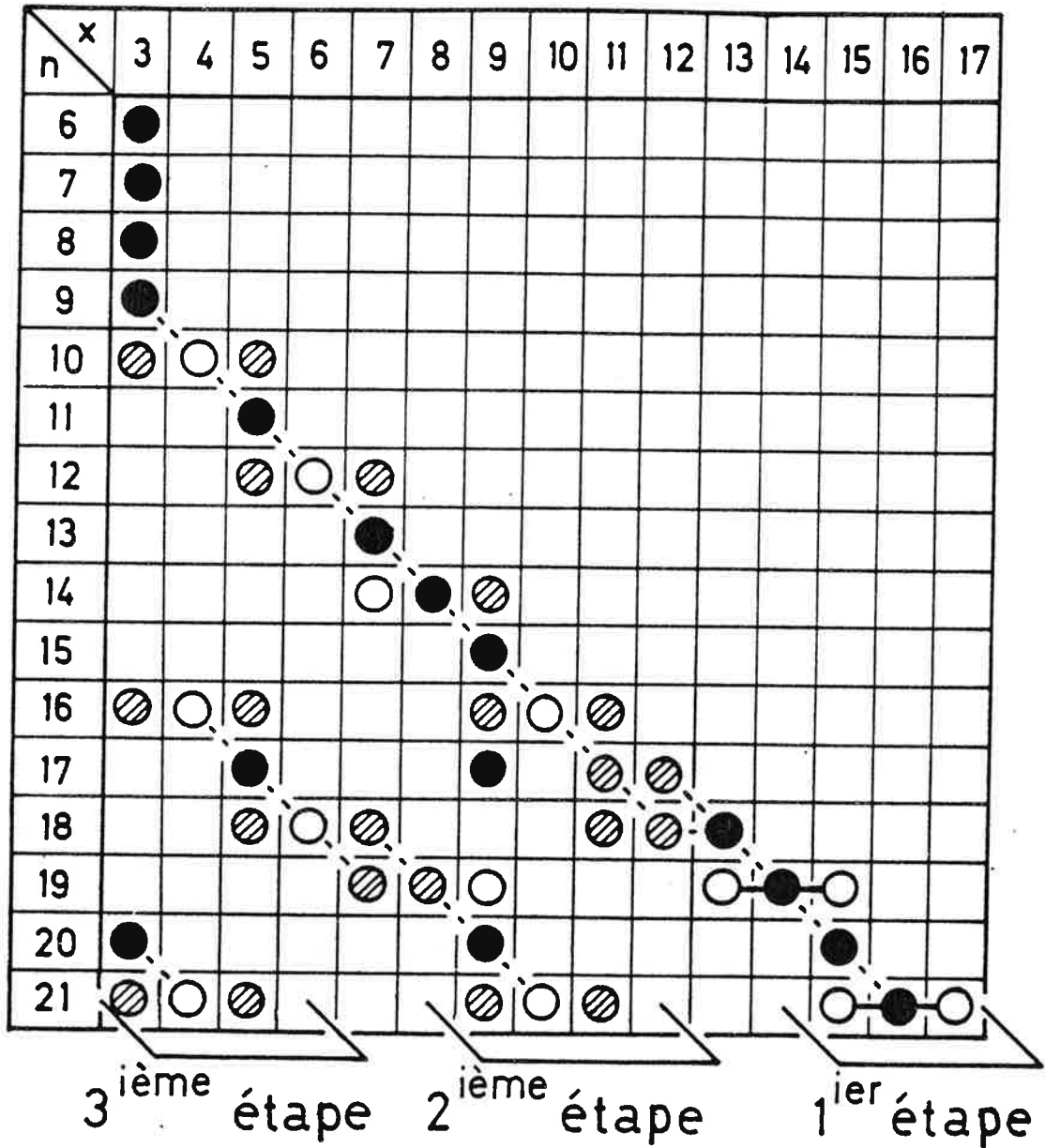


Figure IV.16. : Tableau des principaux photofragments correspondant à la perte de 6 ou 5 atomes. L'énergie $h\nu$ est 3,68eV. La densité de hachure reflète les intensités relatives des pics. On note la structure en triplet K_{2q-1}^+ , K_{2q}^+ , K_{2q+1}^+ , sauf pour l'agrégat parent K_{17}^+ .

Ce processus d'évaporation séquentielle permet de comprendre l'existence des triplets dans les spectres de fragmentation. La figure IV.16 représente les masses des principaux fragments pour un parent K_n^+ photoexcité par un photon d'énergie $h\nu=3,68\text{eV}$. La densité de hachure simule les intensités relatives du spectre de fragmentation. Il est à remarquer que lorsque le spectre de fragmentation donne lieu à un triplet, la composante centrale du triplet est un agrégat constitué d'un nombre pair d'atomes. Ceci peut être compris en terme de stabilité. Les agrégats ionisés ayant un nombre pair d'atomes étant moins stables que les agrégats ionisés à nombre impair d'atomes (Fig. IV.17), lorsque l'évaporation conduit énergétiquement à un fragment K_{2q}^+ les deux agrégats de masse adjacente K_{2q-1}^+ , sont impliqués. Dans ce cas K_{2q+1}^+ est "chaud" et peut se dissocier par évaporation d'un monomère ou d'un dimère conduisant à K_{2q}^+ et K_{2q-1}^+ "froids"

énergie de dissociation

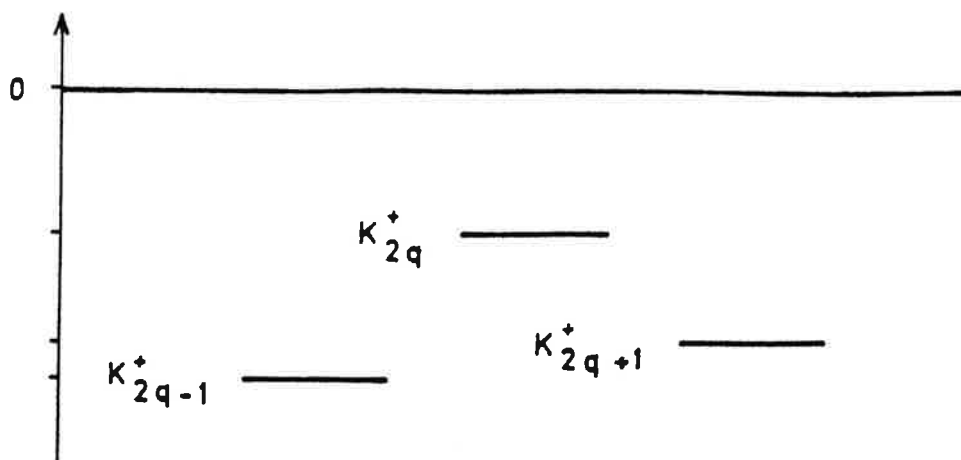


Figure IV.17. : Schéma des énergies de dissociation des agrégats K_{2q-1}^+ , K_{2q}^+ , K_{2q+1}^+ .

Lorsque l'évaporation conduit énergétiquement à un fragment ayant un nombre impair d'atomes les deux fragments adjacents ayant des énergies de dissociation plus faibles (Fig. IV.18), seule la masse centrale est atteinte.

énergie de dissociation

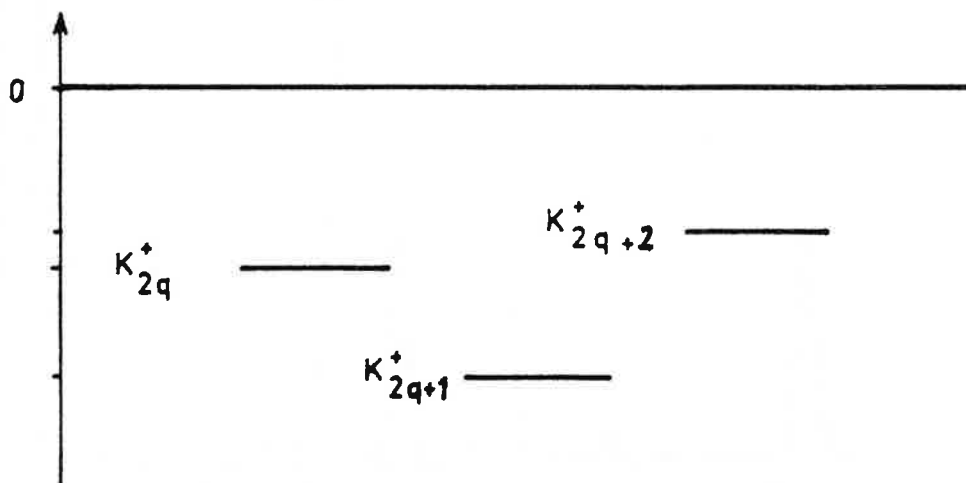


Figure IV.18. : Schéma des énergies de dissociation des agrégats K_{2q}^+ , K_{2q+1}^+ , K_{2q+2}^+ .

Cette interprétation par évaporation permet de rendre compte du triplet K_9^+ , K_{11}^+ , K_{12}^+ dans la fragmentation du parent K_{17}^+ . Lorsque l'énergie d'excitation est de 3,68eV, l'agrégat K_{17}^+ est à la transition entre les plus petits agrégats qui à cette énergie perdent en moyenne 6 atomes et les plus gros qui en perdent en moyenne 5. Cela rend compte de la présence des pics correspondants aux fragments K_{11}^+ et K_{12}^+ . Si à cause de la distribution des énergies internes des agrégats parents K_{17}^+ , le processus d'évaporation séquentielle crée des agrégats K_{11}^+ instables, ces agrégats donneront par la voie de dissociation la plus basse en énergie l'agrégat fragment K_9^+ dont l'énergie de dissociation est grande (de l'ordre de 0,94eV [1]).

Cette démarche nous a aussi permis de fixer la limite inférieure de l'énergie de dissociation de l'agrégat K_3^+ .

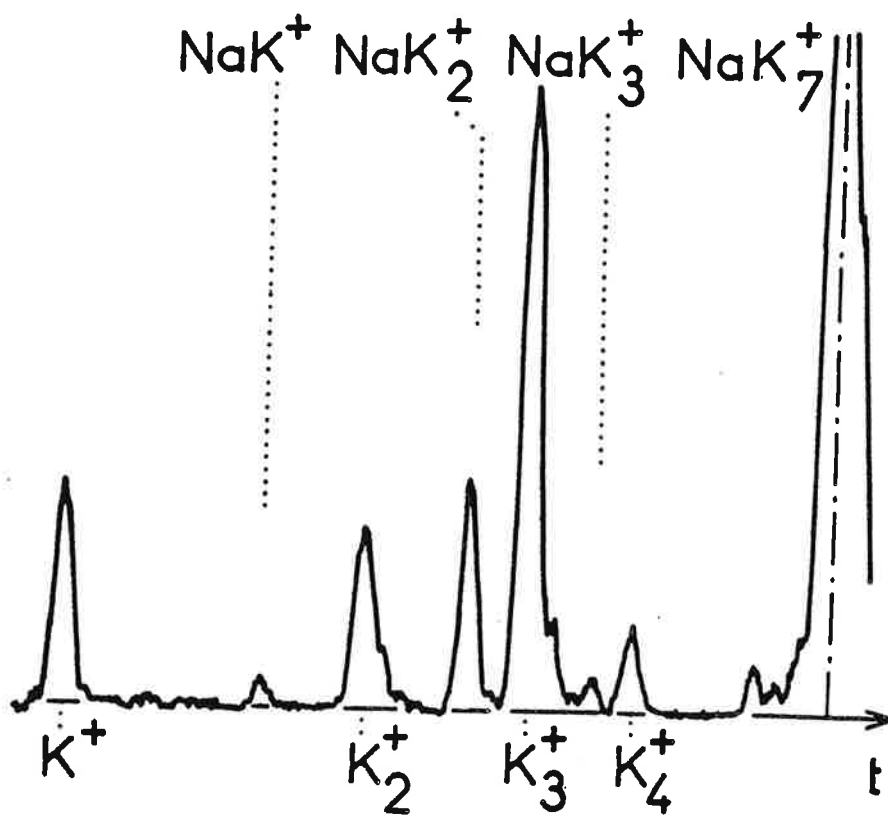


Figure IV.19. : Spectre des photofragments de NaK_7^+ à $h\nu=3,68\text{eV}$.

Que l'on photofragmente l'agrégat K_8^+ à l'aide de photons de 3,68eV ou de 2,7eV, le nombre d'atomes éjectés est le même. On en conclut que le fragment K_3^+ issu de la photofragmentation de K_8^+ par un photon de 3,68eV a une énergie interne au moins supérieure à la différence d'énergie entre les deux photons, c'est à dire 0,98eV. L'énergie de dissociation de l'agrégat K_3^+ est donc d'au moins 0,98eV. Cette valeur est en accord avec les valeurs de 1,05eV [2] et de 1,17eV [1] issues des calculs de chimie quantique.

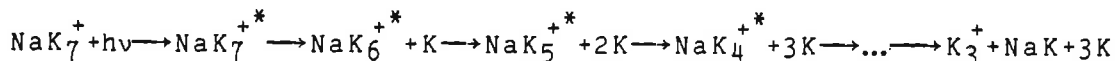
IV - 2.3. Photoionisation des agrégats hétérogènes NaK_{n-1}^+

Comme dans les précédentes expériences, le remplacement d'un atome de potassium par un atome de sodium permet de mieux suivre les mécanismes de dissociation des agrégats d'alcalins.

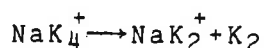
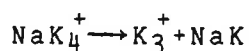
Dans les spectres de masse des photofragments des agrégats NaK_{n-1}^+ apparaissent tant les fragments homogènes K_{n-p}^+ que les fragments hétérogènes NaK_{n-1-p}^+ .

En particulier, la photofragmentation de l'agrégat NaK_7^+ à l'aide d'un photon d'énergie 3,68eV donne principalement les fragments K_3^+ et NaK_2^+ .

Dans l'hypothèse du processus d'évaporation séquentielle décrit dans le cas des agrégats homogènes et compte tenu de la nature des voies de dissociation les plus basses en énergie des agrégats hétérogènes (§ IV.1.2), on a :



En d'autres termes, on ne devrait pas voir le photofragment NaK_2^+ . Les deux voies de dissociation



étant séparées de l'ordre de 0,1eV, elles sont toutes les deux permises avec pour canal préférentiel le canal le plus bas en énergie correspondant à la formation du fragment K_3^+ . La présence de l'agrégat NaK_2^+ dans les spectres de photofragments est le reflet de la probabilité non-nulle de localiser suffisamment d'énergie sur les voies de dissociation qui ne sont pas les plus basses en énergie. Cette probabilité est naturellement inférieure à celle de

localiser suffisamment d'énergie sur la coordonnée de dissociation correspondant à la voie de dissociation la plus basse. C'est ce que montre la plus faible intensité de NaK_2^+ par rapport à K_3^+ .

IV - 3. Conclusion

L'étude de la dissociation unimoléculaire des agrégats d'alcalins ionisés a permis de montrer que la voie de dissociation la plus basse en énergie de ces agrégats peut être soit la perte d'un monomère soit celle d'un dimère neutre. Ce mécanisme de dissociation d'un agrégat ionisé reste le même lorsque son énergie interne est plusieurs fois supérieure à son énergie de dissociation comme le montrent les expériences de photofragmentation. Dans ce dernier cas, le mécanisme de fragmentation est une évaporation essentiellement de monomères en nombre proportionnel à l'énergie du photon d'excitation.

Ces ensembles d'expériences confirment une plus grande stabilité pour les agrégats d'alcalins à nombre pair d'électrons.

Références

- [1] D. M. Lindsay, communication privée.
- [2] D. Pavolini et F. Spiegelmann ;
J. Chem. Phys. 87, 2854 (1987).
- [3] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, R. Pflaum ;
à paraître.
- [4] a) A. J. Stace and A. K. Shukla ;
Chem. Phys. Lett. 85, 157 (1982).
b) A. J. Stace ;
J. Chem. Phys. 85, 5774 (1986).
- [5] K. Stephan and T. D. Märk ;
Chem. Phys. Lett. 90, 51 (1982).
- [6] W. Kamke, B. Kamke, U. Kiefl and I. V. Hertel ;
J. Chem. Phys. 84, 1325 (1986).
- [7] A. W. Castleman, J. O. Echt, S. Morgan, P. D. Dao, R. J. Stanley ;
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 281 (1985).
- [8] H. P. Birkhofer, H. Haberland, M. Ninterer and D. R. Worsnop ;
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88, 207 (1984).
- [9] O. Echt, D. Kreisler, M. Knapp and E. Recknagel ;
Chem. Phys. Lett. 108, 401 (1984).
- [10] W. Ens, R. Beavis and K. G. Standing ;
Phys. Rev. Lett. 50, 27 (1983).
- [11] W. Begemann, K. H. Meiwes-Broer and H. O. Lutz ;
Phys. Rev. Lett. 56, 2248 (1986).
- [12] J. R. Heath, Y. Liu, S. C. O'Brien, Q. L. Zhang, R. F. Curl, F. K. Tittel et R. E. Smalley ;
J. Chem. Phys. 83, 5520 (1985).

- [13] D. Pavolini et F. Spiegelmann ;
à paraître.
- [14] K. K. Verna, J. T. Bahns, A. R. Rejei-Rizi, W. C. Stwalley, Wr. Wemke;
J. Chem. Phys. 78, 3599 (1983).
- [15] K. P. Huberland et G. Herzberg ;
Molecular Spectra and Molecular Structure, Ed. Van Nostrand New York
(1979) Vol. IV.
- [16] a) Y. Wang, T. F. George, D. M. Lindsay, A. C. Beri ;
J. Chem. Phys. 86, 3493 (1987).
b) D. M. Lindsay, Y. Wang, T. F. George ;
J. Chem. Phys. 86, 3500 (1987).
- [17] S. H. Bauer et D. J. Frurip ;
J. Phys. Chem. 81, 1015 (1977).
- [18] J. Friedel ;
Helv. Phys. Acta 56, 507 (1983).
- [19] D. Pavolini et F. Spiegelmann ;
à paraître.
- [20] M. F. Kappes, M. Schär et E. Schumacher ;
à paraître.
- [21] M. L. Alexander, M. A. Johnson et W. C. Lineberger ;
J. Chem. Phys. 82, 5288 (1985).
- [22] M. L. Alexander, M. A. Johnson, N. E. Levinger et W. C. Lineberger ;
Phys. Rev. Lett. 57, 976 (1986).
- [23] P. J. Brucat, L. S. Zheng, C. L. Petiette, S. Yang et R. E. Smalley ;
J. Chem. Phys. 84, 3078 (1986).
- [24] L. A. Bloomfield, R. R. Freeman et W. L. Brown ;
Phys. Rev. Lett. 54, 2246 (1985).

- [25] M. E. Geusic, M. F. Jarrold, F. J. Mac Ibrach, R. R. Freeman et W. L. Brown ;
J. Chem. Phys. 86, 3862 (1987).
- [26] W. A. de Heer, K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, A. Châtelain et W. D. Knight ;
Phys. Rev. Lett. 59, 1805 (1987).
- [27] W. C. Lineberger ;
XV ICPEAC, Brighton (1987).
- [28] C. Kittel ;
Introduction to Solid State Physics, Ed. Wiley et Sons (1967) p. 78.

V - CONCLUSION

Les résultats obtenus dénotent l'intérêt à réaliser des expériences de spectroscopie laser couplées à une spectroscopie de masse par temps-de-vol pour étudier la structure électronique des agrégats métalliques. Ce type d'étude mené sur les agrégats d'alcalins joue un rôle clé dans la compréhension de la formation de la liaison métallique.

La bonne connaissance de notre source d'agrégats d'alcalins nous a permis de cerner les limites aux études expérimentales qu'imposent les montages actuels. Elle nous permet, en parallèle, de définir les montages expérimentaux grâce auxquels nous saurons dépasser ces limites. En particulier, on sait aujourd'hui fabriquer une source intense strictement monomasse d'agrégats d'alcalins ionisés de quelques atomes à une centaine d'atomes, unité de base d'une source intense strictement monomasse d'agrégats neutres d'alcalins.

L'interprétation des résultats expérimentaux à l'aide des modèles ou méthodes théoriques a montré la délocalisation progressive des électrons de valence dès les petites tailles d'agrégats ainsi que la structure en couche des électrons de valence. Il est aussi à remarquer que l'ensemble des résultats expérimentaux, portant tant sur les courbes de photoionisation que sur la stabilité des agrégats ou sur les canaux de fragmentation (évaporation de monomère ou dimère), met en lumière l'influence du couplage par paire des électrons conférant ainsi aux agrégats à nombre pair d'électrons une plus grande stabilité.

Nos expériences de photofragmentation soulèvent plusieurs questions : l'excitation de l'agrégat avant sa fragmentation est-elle une excitation électronique individuelle ou collective ? A partir de quelle taille l'excitation collective est-elle dominante ? Après l'excitation électronique de l'agrégat, comment s'effectue le couplage permettant le transfert de cette excitation électronique au mouvement des noyaux, et quelle est alors la structure géométrique de l'agrégat ?

Les réponses à ces questions seront utiles sinon indispensables dans l'étude de la réactivité des agrégats métalliques et dans l'étude de l'interaction de ces agrégats avec une surface.

R E S U M E

Ce mémoire présente une étude expérimentale de l'évolution de la structure électronique d'agrégats d'alcalins en fonction de leur taille par spectroscopie de photoionisation et de photofragmentation.

Les agrégats neutres sont produits lors de la détente adiabatique d'une vapeur d'alcalins. La nucléation se fait par accréation d'atomes. Les agrégats, de trois à une centaine d'atomes, sont photoionisés à l'aide d'un laser fonctionnant en impulsion puis sélectionnés en masse par un spectromètre à temps-de-vol.

La photoionisation au seuil des agrégats de potassium (K_n , $n \leq 17$) et des agrégats dans lesquels un atome de sodium est substitué à un atome de potassium (NaK_{n-1} , $n \leq 11$) donne accès aux sections efficaces de photoionisation, et aux énergies d'apparition des agrégats ionisés correspondants.

Ces résultats suggèrent une délocalisation partielle des électrons de valence "s", même pour les petites tailles.

L'étude de la fragmentation est réalisée sur des agrégats ionisés triés en masse. L'excès d'énergie qui provoque la fragmentation de l'agrégat est déposé sous forme de photons soit au cours de l'ionisation soit après l'ionisation et correspond à une excitation des électrons "s".

Les résultats de cette étude ont mis en évidence deux canaux de dissociation préférentiels associés à l'évaporation d'un atome ou d'un dimère neutre. Cela est en accord avec les voies de dissociation adiabatiques les plus basses en énergie obtenues par des calculs de chimie quantique. Ils montrent enfin une dépendance de certaines propriétés de ces agrégats avec la parité du nombre d'électrons "s".

Mots clés

- Agrégats d'alcalins
- Jet supersonique
- Spectroscopie par temps-de-vol
- Photoionisation par laser
- Dissociation unimoléculaire
- Photofragmentation
- Structure électronique